TECHNOLOGIE DER TEXTILFASERN

HERAUSGEGEBEN VON

DR. R. O. HERZOG
PROFESSOR, DIREKTOR DES KAISER-WILHELM-INSTITUTS FÜR FASERSTOFFCHEMIE
BERLIN-DAHLEM

III. BAND

KÜNSTLICHE ORGANISCHE FARBSTOFFE

VON

H. E. FIERZ-DAVID

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1926

KUNSTLICHE ORGANISCHE FARBSTOFFE

VON

DR. HANS EDUARD FIERZ-DAVID
PROFESSOR AN DER EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

MIT 18 TEXTABBILDUNGEN
12 EINFARBIGEN UND 8 MEHRFARBIGEN
TAFELN

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1926

MEINER LIEBEN FRAU

ZUGEEIGNET

Vorwort.

„Der Erfolg und das Gedeihen einer chemischen Industrie beruhen in erster Linie auf ernster, ausdauernder wissenschaftlicher Arbeit."

R. E. Schmidt (1914).

Überblickt man die große Literatur, die über das Gebiet der künstlichen organischen Farbstoffe besteht, dann scheint es fast als Vermessenheit, die lange Reihe der Veröffentlichungen noch zu erweitern. Wenn ich es dennoch wage, die an der hiesigen Technischen Hochschule gehaltenen Vorlesungen einem größeren Kreise in etwas erweiterter Form zugänglich zu machen, so geschah dies aus verschiedenen Gründen.

Die älteren Werke, ich denke an *Nietzki*, *Heumann*, *Richard Meyer* und *Schützenberger*, sind veraltet und zum Teil lediglich umfangreiche Zusammenstellungen aller damals bekannter Veröffentlichungen. Andere, an sich ausgezeichnete Bücher, z. B. *G. Schultz*, *J. C. C. Cain*, *Bucherer* und *Georgievics*, beschreiben nicht nur die eigentlichen Teerfarbstoffe, sondern auch die Zwischenprodukte und Naturfarbstoffe. Es ist nun meines Erachtens ganz unmöglich, auch die letztgenannten Materien befriedigend darzustellen, ohne den Umfang eines praktischen Lehrbuches erheblich zu überschreiten, und ich habe diese Dinge nur insofern berücksichtigt, als sie für das Verständnis der künstlichen organischen Farbstoffe nötig sind.

Meine Darstellung beruht auf dem gleichen Prinzip, welches *Gustav Schultz* in seinen „Farbstofftabellen" verwendet hat, und die färberischen Eigenschaften treten gegenüber ihrem Chemismus zurück. Wo es nötig schien, habe ich auch auf die toxischen und pharmakologischen Eigenschaften wenigstens hingewiesen, obwohl diese Verhältnisse nur sehr unvollkommen bekannt sind. Ferner diente mir als Grundlage *Paul Friedlaenders* Sammelwerk „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation", dessen Angaben ich überall, wo es anging, mit Patentnummer, Band und Seite belegt habe, weil derjenige, der sich ernstlich mit Farbenchemie beschäftigt, ohne dieses Werk nicht auskommen kann.

Aus älteren Werken habe ich einige besonders markante Stellen wortgetreu übernommen und derartige Zitate jeweils im Druck hervorgehoben. Ich nenne vor allem *Schützenberger*, *Schultz* und *Heumann*.

Sonst habe ich in erster Linie das gebracht, was mir heute als besonders wichtig erscheint, ohne deswegen die Geschichte und den Werdegang unberücksichtigt zu lassen. Viele Produkte, die heute nicht mehr gebraucht werden, habe ich aus historischen und didaktischen Gründen eingehend erläutert, wenn dies für das Verständnis des ganzen Gebietes unbedingt nötig war. Dagegen habe ich einige ganz neue Farbstoffgruppen, wie z. B. die Perylene, nicht aufgenommen, weil sie noch keinerlei technische Effekte erkennen lassen.

Nach den raschen Veränderungen der erfolgreichen „Erfinderjahre" zu Ende des letzten und Anfang dieses Jahrhunderts, scheint in der Teerfarbenindustrie ein Stillstand eingetreten zu sein. Eine gewisse Anzahl großer oder guter Produkte hat sich im Handel eingebürgert; Verbesserungen und Neuerungen sind keine dringende Notwendigkeit. Wer aber die einschlägige Literatur aufmerksam studiert, kann sich des Eindruckes nicht erwehren, daß dieses vermeintliche Stillestehen nur eine Verzögerung bedeutet. Kommen und Gehen charakterisieren immer noch, mehr als irgendwo sonst, das Gebiet der Farbenchemie. Jedes technische Buch kann daher nur ein Ausschnitt aus einer ganz bestimmten Zeit sein und muß verhältnismäßig rasch veralten. Wenn ich es dennoch unternommen habe, ein solches Buch zu schreiben, so geschah es in der Überzeugung, daß es mir gerade dieser Augenblick des Atemholens besonders gut gestatte, in groben Zügen ein Bild einer ganzen Entwickelung bis in unsere Zeit zu entwerfen, das vielleicht auch in späteren Jahren dem Studierenden und Techniker Anregungen zu neuem Studium geben könne.

Zum Schlusse möchte ich meinen Schülern und Mitarbeitern meinen Dank für ihre wertvolle Hilfe aussprechen, besonders aber Herrn Dr. *A. Krebser*, der mich während mehr als fünf Jahren ununterbrochen unterstützte.

Zürich, den 7. Oktober 1926.

H. E. Fierz-David.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Verzeichnis der Tafeln.

Bedeutung der Firmennamen.

Abkürzungen nach Colour-Index.

† bedeutet erloschene Firma.

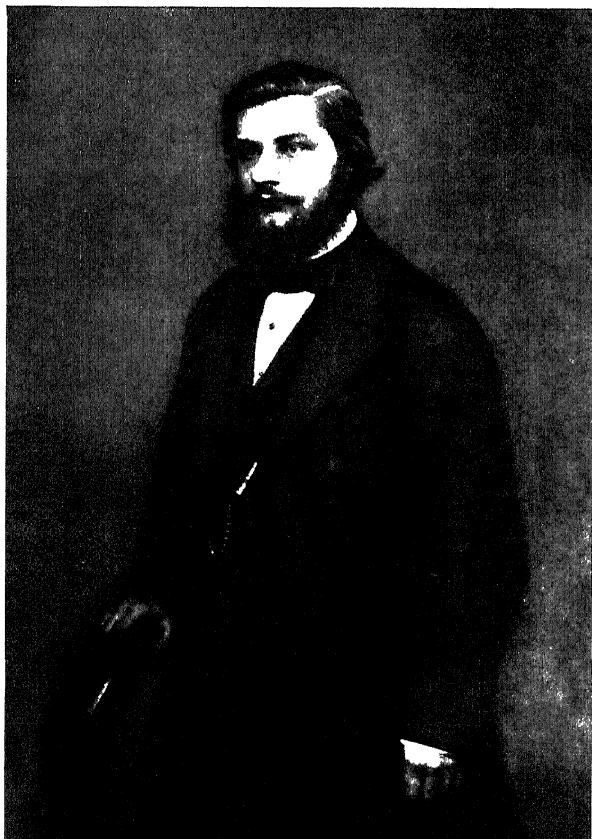
†(A) oder (A.G.F.A.) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.
†(AAC) American Aniline & Chemical Co., Albany, N.Y.
(AAB) American Aniline Products Inc., New York.
†(AB) A. Blanchon, Carmin d'Indigo, Lyon (formerly Blanchon and Allegret).
†(ACC) Alliance Colour and Chemical Co. Ltd., Broadheath, near Manchester.
†(AT) Ajax Aniline Dye Manufacturing Co. Ltd., London.
†(AM) Aktien-Gesellschaft für Chemische Industrie, Mannheim.
†(B) oder (B.A.S.F.) Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein.
(BAC) British Alizarine Co. Ltd., London and Trafford Park.
(BDC) Britisch Dyestuffs Corporation, Ltd., Huddersfield and Manchester.
(BDW) Britisch Dyewood Co. Ltd., Glasgow.
(BE) C. von Bauer, Elberfeld,
†(Beck) W. Beckers, Aniline and Chemical Works, Brooklyn, N.Y.
(BEL) J. C. Bottomley and Emerson Ltd., Huddersfield.
(BF) Bulls Ferry Chemical Co., Shady Side, N.J.
†(BK) Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel, G.m.b.H.
†(Bm) Gebr. Broemme, Petrograd.
(Br) Brotherton & Co. Ltd., Mersey Chemical Works.
†(BSS) Brooke. Simpson & Spiller Ltd., Atlas Works, London.
†(By) Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen.
(C) Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. Main (auch Cass.).
(CAC) Clayton Aniline Co. Ltd., Clayton, Manchester.
(CC) Consolidated Colour & Chemical Co., Brooklyn, N.Y.
(CCC) Calco Chemical Co., Bound Brook, N.J.
(CD) Central Dyestuff & Chemical Co., Newark, N.J.
(CHC) Cutler Hill Colours and Chemicals, Ltd., Failsworth, Manchester.
(CIBA) Gesellschaft für chemische Industrie, Basel.
(CJ) Carl Jäger G.m.b.H. Anilinfarbenfabrik, Düsseldorf-Derendorf.
(CN) Compagnie Nationale de Matières Colorantes et de Produits Chimiques, Paris, 11 rue de la Baume.
†(CP) Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, Creil, Oise.
†(CR) Claus & Rée, Clayton, Manchester.
(CV) Colne Vale Chemical Co., Milnsbridge, Huddersfield.
†(Cz) J. Casthelaz, Bruère & Co., Belbeuf, Rouen.
†(Daw) J. Dawson & Co. Ltd., Kirkheaton Colour Works, Huddersfield.
(DH) Durand, Huguenin & Co., Basel.
(DPC) Dye Products & Chemical Co., Inc., Newark, N.J.
(DuP) Du Pont de Nemours & Co., E.I., Wilmington, Delaware.
(dH) E. de Haen, List, Hannover.

†(F) Chemische Fabriken und Asphaltwerke Aktiengesellschaft, Worms a. Rhein.
(FA) Farbwerk Amersfoort, Amersfoort, Holland.
(FB) Fabrique Belge de Couleurs d'Aniline, Paul Entrop, früher A. Wiescher, Haren, Belgium.
†(FD) Federal Dyestuffs & Chemical Co., New York.
(Feuerstein) Carl Feuerstein, Crefeld.
†(Fi) Alfred Fischesser & Co., Lutterbach, Mulhouse, Alsace.
†(Gau) Gauhe & Co., Alizarin Fabrik, Eitorf a. d. Sieg.
(GCC) Grasselli Chemical Co., 117 Hudson Street, N.Y.
(GDC) Gray's Dyes & Colours Ltd., Grays, Essex.
(Ge) A. George, Campdeville, Beauvais.
(Gr) Graesser-Monsanto Chemical Works, Ltd.. Ruabon, N. Wales.
†(GrE) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. Main.
(Gy) J. R. Geigy A.-G., Basel.
†(H) Read Holliday & Sons Ltd., Huddersfield.
(HCC) Hellenic Chemical & Colour Co., New York.
(Hem) Hemingway Co., New York.
(HM) Heller & Merz Co., Newark, N.J.
(HP) Hickson & Partners Ltd., Castleford.
†(HR) Hudson River Aniline & Colour Works, Albany, N.Y.
(IG) Farbenfabriken A.-G. in Frankfurt umfaßt alle größeren deutschen Farbenfabriken außer Cassella und Kalle, die aber technisch auch dazu gehören (Oktober 1925). (I G = Interessen-Gemeinschaft.)
†(Ib) J. B. Ibels, Brussels, Chaussée du Mons.
(JBS) J. B. & W. R. Sharp Ltd., Edenfield, Lancs.
(JC) J. Campbell & Co., New York.
(JCO) J. C. Oxley's Dyes & Chemicals Ltd., Dewsbury.
(JDC) Japan Dyestuff Manufacturing Co., Osaka, Japan.
(JH) J. Hauff & Co., G.m.b.H., Feuerbach, Württemberg.
(JSY) J. S. Young & Co., Hannover, Pa.
(JWL) J. W. Leitch & Co. Ltd., Milnsbridge Chemical Works, Huddersfield.
(K) Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rhein.
†(Ki) Kinzlberger & Co., Prag.
†(L) Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Anilinfarben- und Chemische Fabrik, Mühlheim a. Main, Frankfurt.
(LBH) L. B. Holliday & Co. Ltd., Huddersfield.
(LC) Lamie Chemical Co., Twenty-first-Street and Baltimore & Ohio R.R., Hutington, W. Va.
(LD) S. A. Ledoga, Milan, früher Lepetit, Dollfus & Gansser, Susa, Italien.
(LDC) London Dye Nanufacturing Co. Ltd., City Mills, Stratford, London.
†(Lev) Levinstein Ltd., Blackley, Manchester.
†(LJ) Laroche & Juillard, Lyon.
†(LM) Leeds Manufacturing Co., Brooklyn, N.Y.
†(Lo) Charles Lowe & Co., Manchester.
†(LP) Lucien Picard & Co., S. Fons, Rhône, Lyon.
†(LS) Leverkus & Söhne, Leverkusen.
†(LSch) Lembach & Schleicher, Biebrich a. Rhein.
(Maj) Major & Co., Air Street Works, Hull.
(MC) Mabboux & Cammell, Lyon-Vaise, & l'Hôpital s. Rhins (Loire).
(MDW) Mitsui & Co., Milike Dye Works, Omuta, Japan.
†(MLB) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. Main (auch Höchst).
(MF) Manufacture Française de Couleurs d'Aniline, Vieux-Condé.

(MLy) Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes, Société Anonyme, Lyon.
†(Mo) Société Chimique des Usines du Rhône, St. Fons, Rhône, formerly P. Monnet & Co.
†(MOH) Marden, Orth & Hastings Corp., N.Y.
†(N) C. Neuhaus, Elberfeld, Königstraße 365.
(NAC) National Aniline & Chemical Co., Inc., New York.
(NBC) North British Chemical Co., Fairfield Road Works, Droylsden, Manchester.
(NCC) Noil Chemical & Colour Works, Inc., N.Y.
(NCW) Newport Chemical Works, Inc., Passaic, New Jersey.
(NF) Niederländische Farben- und Chemikalien-Fabrik, Delft.
†(NI) Chemikalienwerk Griesheim, G.m.b.H., Griesheim a. Main (formerly Farbwerk Griesheim a. Main Noetzel, Istel and Co. and Marx & Müller).
†(OeV) Oesterreichischer Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Hruschau.
(PAC) Palatine Aniline & Chemical Corp., Poughkeepsie, New York.
†(PC) T. Peters, Chemnitz.
(PCC) Peerless Colour Co., Inc., Bound Brook, N.J.
(PhC) Pharma-Chemical Corporation, Bayonne, N.J.
†(PS) Peterson & Co., Schweizerhalle, Basel.
†(R) Chemische Fabriken Worms, früher Dr. P. Remy, Mannheim.
†(RD) Roberts, Dale & Co., Manchester.
†(Rc) J. C. Reihlen, Friedensau bei Neuhofen (Rheinpfalz).
†(RF) J. Ruch & Fils, Pantin, Seine.
†(RW) R. Wedekind & Co. m.b.H., Uerdingen (Niederrhein).
(S) Sandoz A.-G. Chemische Fabrik, Basel.
(SAPC) Société Alsacienne de Produits Chemiques, früher Fabriques de Produits Chimiques de Thann & de Mulhouse, Mulhouse, Alsace.
(SCC) Southdown Chemical Co., Beaufort Works, Birkenhead.
†(Sch) Schoellkopf, Hartford & Hanna Co., Buffalo, N.Y.
(SCL) Société Chimique Lombardo à Rhô, Italy.
(SDC) Scottish Dyes Ltd., Grangemouth.
†(StCl) Compagnie Française de Produits Chimiques et Matières Colorantes de St. Claire du Rhône (Isère).
(StD) Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis (Seine).
(T) Tarrasa Chemical Co., Tarrasa, Spanien.
†(tM) Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rhein.
(TMC) Tower Manufacturing Co., Inc., Brooklyn, N.Y., and Newark, N.J.
†(V) Vidal Dye Syndicate, London.
†(Ve) Verein Chemischer Fabriken, Mannheim.
(VH) Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft, Radebeul, Dresden.
(VSt) Victor Steiner, Vernon (Eure).
†(VStG) Société des Produits Chimiques et Colorants Française, Villeneuve-St.-Georges.
(W) Williams Brothers & Co., Hounslow, Middlesex.
†(WDC) Wülfing, Dahl & Co., A.-G., Barmen.
(WSS) W. S. Simpson & Co., The British Aniline Dye & Chemical Works, Old Southgate, London.
(YDC) Yorkshire Dyeware and Chemical Co. Ltd., Leeds.
(Z) Zinsser & Co., Inc., Hastings-on-Hudson, N.Y.

Abkürzungen der Literaturstellen[1]).

Analyst	The Analyst.
Ann.	Annalen der Chemie.
Ann. Chim. Analyt. . .	Annales de Chimie Analytique.
Ann. Chim. Phys. . . .	Annales de Chimie et de Physique.
Ann. Phys. Chem. . .	Annalen der Physik und Chemie (Poggendorf).
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Biochem. Zeitsch. . .	Biochemische Zeitschrift.
Brit. Jour. Photog. . .	British Journal of Photography.
Bull. Soc. Chim. . . .	Bulletin de la Société Chimique de France.
Bull. Soc. Ind. Mulhouse	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie.
Chem. News	Chemical News.
Chem. Trade Journ. .	Chemical Trade Journal.
Chem. Zeit.	Chemiker-Zeitung.
Chim. et Ind.	Chimie et Industrie.
Col. Trade Jour. . . .	Color Trade Journal, New York.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences.
Dingl.	Dingler's polytechnisches Journal.
Dyer & Cal. Printer . .	The Dyer and Calico Printer.
Färberztg.	Färber-Zeitung (Lehne).
Gazz.	Gazzetta Chimica Italiano.
Helv. Chim. Acta . . .	Helvetica Chimica Acta.
J.A.C.S.	Journal of the American Chemical Society.
Jahresber.	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.
J. Chem. Ind. Tokyo .	Journal of Chemical Industry, Japan (Kögyö-Kwagaku-Zasshi).
J.C.S.	Journal of the Chemical Society, London, Transactions.
J. Coll. Eng. Tokyo . .	Journal of the College of Engineering, Imperial University of Tokyo.
J. f. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
J. Ind. Eng. Chem. . .	Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
† J.S.C.I.	Journal of the Society of Chemical Industry.
J.S.D.C.	Journal of the Society of Dyers and Colourists.
J.Wash. Acad. Sci. . .	Journal of the Washington Academy of Sciences.
Koll. Zeits.	Kolloid-Zeitschrift.
Manual	A Manual of Dyeing. Knecht, Rawson and Loewenthal, 1910 edition.
Mitt. Gew. Mus. . . .	Mitteilungen des K. K. Technologischen Gewerbe-Museums, Vienna.
Monatshefte	Monatshefte für Chemie.
Mon. Scien.	Le Moniteur Scientifique.
Phot. Jour.	Photographic Journal.
Phot. Korresp.	Photographische Korrespondenz.
Proc. Chem. Soc. . . .	Proceedings of the Chemical Society, London.
Proc. Roy. Soc. . . .	Proceedings of the Royal Society.
Rec. Trav. Chim. . . .	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
Rev. Gén. Mat. Col. . .	Revue Générale des Matières Colorantes.
Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.	Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society.
Wagner's Jahresber. .	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie.
Zeit. f. anal. Chem. . .	Zeitschrift für analytische Chemie.
Zeit. f. angew. Chem. .	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Zeitsch. f. Chem. . . .	Zeitschrift für Chemie.
Zeitsch. f. Farb. Ind. .	Zeitschrift für Farben-Industrie.
Zeitsch. f. Farb. u. Textilchem.	Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie.
Zeitsch. f. ges. Schiess. .	Zeitschrift für das gesamte Schiess- und Sprengstoffwesen.

[1]) Abkürzungen nach Colour Index.

William Henry Perkin

1838—1907

der Entdecker des Mauveïns im 22. Altersjahr.

Einleitung.

Die Geschichte der künstlichen Farbstoffe und ihre Bedeutung.

Die älteren Farbstoffe.

Bis in das Jahr 1856, dem Zeitpunkte der Entdeckung des Mauveïns durch *William Henry Perkin* sen., benutzten die Färber sozusagen ausschließlich Naturprodukte zum Färben aller Materialien, und einige dieser Naturprodukte sind, auf fabrikatorischem Wege erhalten, auch in die neue Musterkarte des Färbers übergegangen.

Eine Anzahl der Naturprodukte zeichnet sich durch große Echtheit gegen Licht und Wäsche aus, andere dagegen sind nach heutigen Begriffen sehr unecht und durch viel bessere Kunstprodukte ersetzt worden.

Die Mehrzahl der natürlichen Farbstoffe sind sogenannte Beizenfarbstoffe, d. h. sie erhalten ihre färberischen Eigenschaften erst durch innige Verbindung mit einem Metalloxyd, oder färberisch gesprochen, sie werden in der Form von „Lacken" verwendet. Diese Lacke betrachtet man heute als Komplexsalze im Sinne der Koordinationslehre von *Alfred Werner*.

Neben diesen Beizenfarbstoffen, die uns die Natur bietet, gibt es auch solche, welche ohne Beizen allerdings unechte Färbungen geben, sowie den natürlichen Indigo, der in der Form seines Reduktionsproduktes (Leukokörper) die Eigenschaft hat, sich ohne Beizen auf den Fasern zu befestigen (fixieren).

Außer den Naturprodukten verwendete aber der Färber große Mengen anorganischer Farbstoffe, sogenannte „Mineralfarben", die sich in manchen Fällen durch eine außerordentliche Echtheit auszeichnen, so daß sie noch heute eine gewisse, wenn auch kleinere Rolle spielen.

Die älteren Werke über Farbstoffe geben die Herstellung und Anwendung der organischen und unorganischen Naturprodukte eingehend wieder, und es liegt nicht im Rahmen dieses Lehrbuches, diese Verbindungen näher zu beschreiben. Es soll genügen, wenn die wichtigeren der alten Farbstoffe kurz erwähnt und charakterisiert werden und daneben auf die umfangreiche alte und neuere Literatur hingewiesen wird.

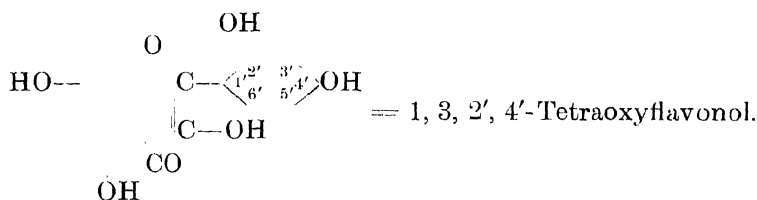
Einteilung der alten Farbstoffe [1].

Die Einteilung der alten Farbstoffe erfolgte lediglich nach ihrer äußeren Erscheinung, also nach ihrer Farbe, wobei man seit altersher mit Gelb beginnt, über Orange—Rot—Violett—Blau—Grün und schließlich Schwarz geht. Da manche Beizenfarbstoffe, je nach dem Metalle, das in den Lack eintritt, ganz verschieden gefärbt sind, ist diese Einteilung ganz willkürlich und unwissenschaftlich.

1. Gelbe Mineralfarben. Chromgelb, $PbCrO_4$, Kadmiumgelb, CdS und Zinkgelb, $3ZnCrO_4 + K_2Cr_2O_7$ wurden und werden in geringem Maße noch heute als Druckfarben im Zeugdruck verwendet. Sie werden entweder mit Eiweiß oder Casein als feine Paste aufgedruckt und dann durch Erhitzen im Dampfstrome (sogenanntes Dämpfen) durch das koagulierende Albumin unlöslich auf und teilweise in der Faser niedergeschlagen oder dann durch doppelte Umsetzung in der Faser ausgefällt. Derartige Färbungen sind sehr lebhaft und gegen Licht unverwüstlich.

2. Gelbe Pflanzenfarben. Der wichtigste gelbe Pflanzenfarbstoff war das Gelbholz (Tafel 11), das in Südamerika, aber auch auf den Antillen und in gewissen Teilen Nordamerikas wächst. Der Baum, eine Maulbeerart, Morus tinctoria L., wird bis zu 60 m hoch und findet sich auch in Ostindien. Näheres siehe *Hans Rupe* [2]).

Das Holz wird nach Europa verschifft, um hier geraspelt und mit Wasser extrahiert zu werden. Der Extrakt wird dann im Vakuum auf ca. 20° Bé eingedampft. In diesem Extrakte findet man ein Gemisch verschiedener gelber Beizenfarbstoffe, die zur Flavongruppe gehören. Der wichtigste Bestandteil des Gelbholzextraktes ist das Morin, $C_{15}H_{10}O_7$, oder:

```
                    OH
               O
HO--              C--<1' 2'  3'>OH
                      6'  5' 4'        = 1, 3, 2', 4'-Tetraoxyflavonol.
                  ‖C—OH
               CO
          OH
```

Morin nach *A. G. Perkin* und *Bablich* (Journ. Chem. Soc. 69, 797) und späteren Arbeiten Soc. 75, 714 (1899), in denen gezeigt wird, daß immer zwei Hydroxylgruppen in 1. 2-Stellung vorhanden sind.

Das Morin und die zusammen mit ihm im Gelbholzextrakte vorhandenen Verbindungen geben mit Chromihydroxyd (Chrombeize) auf der Wollfaser ein mäßig lebhaftes Gelb, mit Aluminium oder Zinnbeize ein etwas lebhafteres Gelb, das jedoch recht lichtunecht ist und heutigen An-

[1]) Zum Studium dieses Gebietes sei besonders das große Buch von *Schützenberger* empfohlen, welches die Grundlage aller neueren Werke über Farbstoffe bildet. — Ferner: *Gentele:* Farbenfabrikation (*Vieweg*, Braunschweig 1906).

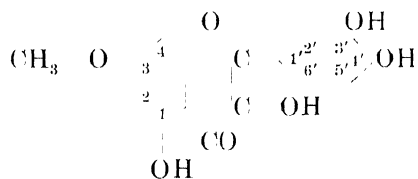
[2]) *Rupe, H.:* Natürliche Farbstoffe.

sprüchen in keiner Weise genügt. Nur die Waschechtheit und Walkechtheit ist befriedigend. Eine Azoverbindung des Gelbholzextraktes mit Diazo-p-Nitranilin wird in geringem Maße als Calicogelb für Druck von der Firma *J. R. Geigy* in den Handel gebracht. Mit keinem andern Druckgelb erzielt man so volle und lebhafte Drucke unter Verwendung von Chrombeize. Die Lichtechtheit ist aber mäßig.

Das Quercetin ist der Farbstoff der Färbereiche [1]). Er findet sich als Glucosid in der Rinde dieser Eiche, Quercus tinctoria oder nigra (Tafel 11), einem Baum von 20 bis 30 m Höhe, der in der gemäßigten Zone gedeiht. Chemisch ist das Quercetin dem Gelbholz sehr ähnlich, nur unterscheidet es sich von diesem durch die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Benzolkerne, die in 3′, 4′-Stellung stehen.

Man verwendet in erster Linie das Glucosid Quercitrin, das sich im wässerigen, konzentrierten Extrakte vorfindet und die empirische Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_{14} + H_2O$ hat. Der Farbstoff dient in der leichtlöslichen Glucosidform als Druckgelb auf Zinn- oder Chrombeize und wird trotz seiner mäßigen Echtheit noch ziemlich viel verwendet, weil die damit erhaltenen Färbungen sehr schön rein-gelb sind. Das Quercetin gibt einen mehr rot-gelben Lack, der weniger beliebt ist (Literatur *Rupe* und *Ullmann*)

Wichtiger ist der Farbstoff der Gelbbeeren, Kreuzbeeren, auch Persischbeeren genannt. Die Pflanze gehört zu den Kreuzdornen, Rhamnusarten und wächst besonders in der asiatischen Türkei und in Persien. Wichtige Arten sind Rhamnus saxatilis, Rhamnus amygdalinus und Rhamnus oloides, Rhamnus cartaticus, Rhamnus infectorius (Tafel 13). Der färberische Bestandteil der Kreuzbeeren ist das Rhamnetin:

O OH
CH_3 O 3 4 C 1′ 2′ 6′ 3′ 5′ 4′ OH
2 1 C OH
CO
OH

$C_{16}H_{12}O_7$ feine Nädelchen aus Phenol.

Der Zinnlack und der Aluminiumlack, besonders aber der erstere, sind außerordentlich lebhaft und werden von keinem andern Farbstoff übertroffen. Auch ist die Lichtechtheit recht gut, wie auch die Wasch- und Seifenechtheit, so daß der Kreuzbeerenextrakt noch immer unentbehrlich ist. Man verwendet daher dieses Produkt trotz seines etwas hohen Preises noch ziemlich viel in der Baumwolldruckerei, aber auch in der Wollechtfärberei. Zur Herstellung eines guten Extraktes läßt man das in den Beeren enthaltene Glucosid, das Xanthorhamnin ($C_{22}H_{24}O_{12}$) vergären, wobei es sich in Rhamnetin und Rhamnose spaltet. Die Jahres-

[1]) Mit Quercitron bezeichnet man die Rinde.

produktion ist nach *Zuebelen* ca. 400000 kg flüssiger Extrakt von 30° Bé im Werte von 2.— Fr. pro Kilogramm (*Ullmann*, Enzyklopädie).

Die andern gelben Pflanzenfarbstoffe sind unbedeutend und auch sehr unecht, so daß man sie kaum mehr verwendet. Es seien genannt das in der Aquarellmalerei verwendete Gummigutt, der eingetrocknete Saft von Garcinia Morella Desr., der in Ceylon, Siam und den Malaiischen Staaten gewonnen wird und über dessen Zusammensetzung nichts Sicheres bekannt geworden ist. Auch das früher oft verwendete Fisetholz verschwindet fast vollständig vom Markte, obschon es früher sehr viel in der Wollfärberei und besonders in der Lederfärberei und Gerberei Verwendung fand. Das Fisetin hat die Konstitution:

```
                                 OH
HO     —O—C                        OH

       —CO  C  OH
```

Fisetin; Trioxyflavonol.

v. Kostanecki, Ber. **38**, 3387 (1905).

Literatur siehe bei *Rupe*, *Schultz* und *Post* **2**, S. 1155. Die Echtheiten sind sehr gering, der Aluminiumlack ist orangegelb, der Zinnlack orangerot bis gelbrot, der Chromlack braungelb.

Etwas größere Verwendung als die letztgenannten Farbstoffe findet noch immer der Curcuma[1]) (Tafel 13), dessen gelber Farbstoff sich in der Wurzel von Rhizoma curcumea findet. Dieser interessante Farbstoff hat die bemerkenswerte Eigenschaft, Baumwolle ohne Beizen zu färben, eine Eigenschaft, welche ihn früher ganz besonders charakterisierte. Heute, wo die direkt ziehenden Farbstoffe in die Hunderte gehen, ist diese färberische Qualität ohne Bedeutung. Die Formel des Curcumafarbstoffes ist:

```
CO   CH—CH           OH
|                   OCH3
CH2
|
CO —CH=CH—           OH
                    OCH3
```

Curcumin; $C_{21}H_{20}O_6$

Sie erinnert stark an die Formel des wichtigen Chrysophenin, indem auch dieser Farbstoff Äthylendoppelbindungen aufweist.

Literatur siehe besonders bei *Rupe* **1**, 272 und *Schultz*, Farbstofftabellen. Der Curcumafarbstoff ist sehr alkaliempfindlich (er wird durch „fixes" Alkali braun), weshalb er als Reagensfarbstoff noch ziemlich viel verwendet wird. Auch in der Seidenfärberei wird er zur Erzielung heller crème Töne etwas gebraucht, obschon hier der Verbrauch zurückgeht und nur noch von sehr konservativen Seidenfärbern als unbedingt nötig erklärt wird.

[1]) Safran d'Inde (frz.); Turmeric-Jellow (engl.).

Das gleiche, in bezug auf Verwendung, gilt heute für das einst bedeutende Gelbkraut oder Wau, Reseda Luteola (Tafel 15), dessen färberisches Prinzip als identisch mit Luteolin erkannt wurde (*Rupe*, loc. cit.).

```
                        OH
HO/\---O--C-- .       \ OH
        ||
  \ /--CO--CH
  OH
```

$C_{15}H_{10}O_6$; Luteolin, Tetraoxyflavon.

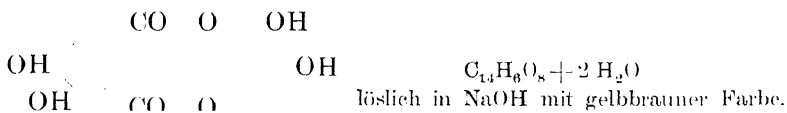
v. Kostanecki, Ber. **33**, 3410 [1900].

Literatur bei *Schultz*, Farbstofftabellen.

Hierher gehört auch als gelb-oliver Beizenfarbstoff die Ellagsäure oder das Alizaringelb in Teig von Höchst. Die Ellagsäure bildet sich oft bei der Oxydation von Gerbstofflösungen und kann in guter Ausbeute erhalten werden, wenn z. B. Dividivi-Extrakt in großer Verdünnung in Gegenwart von Soda mit Luft behandelt wird.

Das Alizaringelb wird wegen seiner hervorragenden Eigenschaften (der Chromlack ist licht- und seifenecht), auf Baumwolle oft an Stelle von Coeruleïn (s. d.) verwendet. Die Konstitution ist:

```
        CO   O    OH
OH                OH
 OH     CO   O
```

$C_{14}H_6O_8 + 2\ H_2O$ löslich in NaOH mit gelbbrauner Farbe.

Ellagsäure; weißes Pulver; sublimiert. In der Natur weitverbreitet; entsteht immer bei der Oxydation von Gallussäure.

Chevreuil (A. Ch. (2), **9**, 329 (1818)) hat die Substanz schon 1818 beschrieben und *C. Graebe* hat die Formel aufgestellt, welche heute als richtig betrachtet wird. Ber. **36**, 212 (1903). Eine technische Darstellungsweise ist z. B. von *A. Heinemann* in seinem D. R. P. 137033 und 137034 beschrieben, welche darin besteht, daß man vorzugsweise Dividivi-Extrakt kocht. Siehe auch *Ullmann*, Enzyklopädie **5**, S. 304, sowie *Rupe*, Natürliche Farbstoffe.

3. Orange Farbstoffe. Die unorganischen Farbstoffe, mittels derer man orange Töne erzeugte, waren der Eisenrost, meist Eisenchamois genannt, ein trübes Gelbbraun, sowie das schöne basische Bleichromat, welches im Kattundruck bis vor 20 Jahren eine bedeutende Rolle spielte. Auch Antimonorange (Antimonsulfid) und Arsensulfide wurden trotz ihrer Giftigkeit gern verwendet. Schöne Druckmuster findet man in dem klassischen Werke von *Schützenberger*.

Die orangen organischen Farbstoffe sind in erster Linie der Orlean, welcher sich in den Samen des Ruku-Baumes findet, Bixa orellana, die beste Sorte ist der ostindische (zit. nach *Schultz*), Tafel 15.

Der Farbstoff, das Bixin von der empirischen Formel $C_{28}H_{34}O_5$, Schmelzp. 175°, dunkelrote metallisch glänzende Blättchen, ist unbekannter Konstitution und gibt mit Alaun einen gelbroten, mit Zinnsalz einen orangeroten Lack. Orlean färbt auch, wie Curcuma, direkt ohne Beizen, und war einst ein wichtiges Produkt, welches z. B. zur Gobelinfärberei verwendet wurde.

Die Färbungen sind gegen die meisten chemischen Agenzien sehr widerstandsfähig, merkwürdigerweise wenig lichtecht. Sehr große Mengen von Bixin verwendet man zum Färben von Käse (Ceddar, Edamer) und Teigwaren.

4. Rote unorganische Farbstoffe. Zur Erzeugung von roten Druckmustern verwendete man in geringem Maße natürlichen und künstlichen Zinnober, der mittels Klebmitteln fixiert wurde. Auch rotes Eisenoxyd wurde in dieser Art gebraucht, aber beide Farben hatten keinerlei größere Bedeutung.

5. Rote organische Farbstoffe. Es gibt eine ganze Anzahl organischer roter Farbstoffe, deren wichtigster unbedingt das Alizarinrot, früher Türkischrot genannt, ist. Dieser bedeutende Farbstoff ist unter den Anthracenfarben eingehend beschrieben und soll daher hier nicht weiter behandelt werden. Dagegen müssen wir die andern natürlichen roten Farbstoffe besprechen, weil sie z. T. noch heute eine gewisse Bedeutung haben.

Orseille, Cudebear oder Pourpre français, Persio ist der Farbstoff der Färberflechte, die an vielen Stellen der Meeresküste gedeiht, und die in vielen Gattungen auftritt (Roccellaflechte, Lecanoraflechte (Schottische Flechte), Variolaria-Flechte). Die beste Sorte kommt aus den Ländern des Indischen Ozeans (Tafel 16).

Man gewinnt den Farbstoff durch alkalisches Ausziehen (mittels Ammoniak) der zerquetschten Flechten, die als Teig verwendet oder nach der Filtration im Vakuum konzentriert werden. Orseille wurde besonders auf Aluminiumbeize für Wolle viel verwendet, da seine Färbungen sehr lebhaft rot bis bläulich-rot sind, dagegen sind die Töne sehr unecht, wenn auch gut egal. Die Konstitution ist unbekannt.

Rotholz, Brasilienholz, Fernambuckholz. Das Rotholz ist der Sammelname einer großen Zahl von Leguminosen der Gattung der Caesalpinien (*Schultz*). Sie gedeihen in tropischen feuchten Gegenden. Der Farbstoff, das Brasilin, wurde besonders von *Hummel* und *Perkin*, sowie *Schall* und *Dralle* untersucht und hat wahrscheinlich die Formel I, wogegen sein Chinon, das Brasileïn die Formel II haben dürfte:

I.

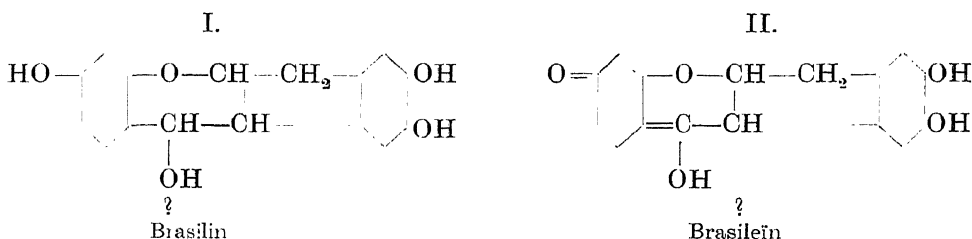
HO—C₆H₃—O—CH—CH₂—C₆H₂(OH)₂ ... —CH—CH— | OH ?

$$\text{HO}-\langle\ \rangle-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\langle\ \rangle\text{OH},\ -\text{CH}-\text{CH}-,\ \text{OH}\ (?)$$

Brasilin

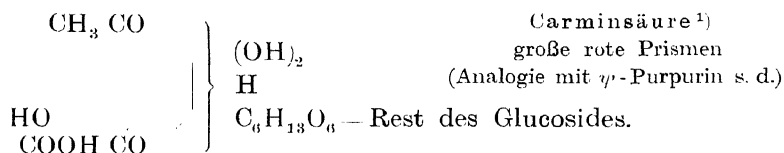
II.

$$\text{O}=\langle\ \rangle-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\langle\ \rangle\text{OH},\ =\text{C}-\text{CH},\ \text{OH}\ (?)$$

Braslleïn

Das Rotholz wird heute kaum mehr verwendet, da die damit erhaltenen Färbungen unecht sind.

Cochenille, Cochienal, Cochinille (Tafel 16) ist in den Schildlausweibchen, Coccus cacti, Mexikos enthalten. Diese leben vorzugsweise auf einem Kaktus, Nopalea cocinellifera, und wurden auch in anderen Erdteilen im Großen gezüchtet. Man verwendete die meist silber-rosafarbigen getrockneten weiblichen Tiere. Die Konstitution des Farbstoffes, Carminsäure genannt, ist wahrscheinlich die eines richtigen Anthrachinonfarbstoffes, von der Formel:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\ CO \\ \\ HO \\ COOH\ CO\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(OH)_2 \\ H \\ C_6H_{13}O_6 - \text{Rest des Glucosides.}\end{matrix}$$

Carminsäure[1])
große rote Prismen
(Analogie mit ψ-Purpurin s. d.)

λ in H_2SO_4 = **5407**, 5030, 4707.
λ „ H_2SO_4 + Borsäure = 6171, 5718, **4938**, 4654.

Kermes gibt das identische Spektrum, Stocklack ist ganz verschieden.

Die mit diesem Farbstoffe erhaltenen roten Färbungen zeichnen sich durch sehr schöne reine Rotnüance aus, welche nur von wenigen künstlichen Farbstoffen erreicht wird, und die damit erhaltenen Färbungen sind so waschecht, daß man das „Karmin“ bis vor kurzem (1910) als bestes Rot für Uniformen vorschrieb (Schweizerische Ordonnanz). Die Lichtechtheit ist mäßig. Die Zinn-Lacke sind nicht ganz walkecht. Als Aquarellfarbe wird Cochenille noch jetzt, wenn auch in geringerem Maßstabe, angewendet.

Cochenille, resp. die daraus gewonnene Carminsäure, wird heute noch in sehr großer Menge zum Färben von Lebensmitteln verwendet. Besonders Erdbeeren- und Himbeeren-Konfitüren werden mit ganz erstaunlichen Mengen dieses schönen Farbstoffes gefärbt. Eines der wichtigsten Produktionsländer ist gegenwärtig Nordargentinien, wo z. B. in Marmol und Umgebung über 100 Tonnen getrocknete Cochenilleläuse im Jahre geerntet werden. Die Aufarbeitung zur Carminsäure erfolgt meist in England und Frankreich (siehe *Gentele* loc. cit.).

Das Handelsprodukt stellt ein rotes feines Pulver dar, welches durch fraktioniertes Fällen der mit Wasser ausgezogenen, nicht zerkleinerten

[1]) *Dimroth:* Ber. 53 [1920] 471; *Rupe:* I 170, II. 97.

getrockneten Läuse erhalten wird. Mit Tannin und Alaun wird ein unreiner Teil vorgefällt und zum Schlusse mit möglichst wenig Alaun der gemischte Calcium-Aluminiumlack abgeschieden. Die Ausbeute beträgt ca. 25 % der rohen Cochenille. Auch die freie Carminsäure wird hergestellt durch Umsetzung des Calciumlackes mit Oxalsäure. Um aus dem Lack den Farbstoff zu gewinnen, genügt es ihn mit verdünntem Ammoniak zu verreiben und abzufiltrieren. Die Lacke sind blau-rot, die Carminsäure granat-rot.

Darstellung siehe bei *R. Meyer*, „Die Teerfarbstoffe", S. 87 ff., und *Schützenberger*, II, S. 316 ff.

Sehr ähnlich der Cochenille ist der früher sehr bedeutende Kermes (Alkermes, Scharlachbeeren, Cochenille de chêne, Grana Kermes). Er ist, wie die Cochenille, der Farbstoff einer Laus (Coccus ilicis)[1]), und wurde im Süden von Frankreich, in Spanien, Griechenland und besonders auf Kandia (Kreta) gezüchtet. Genaue und interessante Angaben gibt *Schützenberger* auf S. 321 bis 324 (2. Aufl. 1873, II. Berlin: Oppenheim), auf die ich verweise. Die Laus gedeiht auf der Stecheiche (Quercus Ilex und Quercus coccifera), einer buschartigen nur 1 bis 1,5 m hohen Pflanze. Die Produktion betrug z. B. 1856 noch 100 000 kg à 7 Fr., wovon allein nach Frankreich über 22 000 kg importiert wurden. Spanien lieferte über 95 % davon. Auch Marokko lieferte eine gewisse Menge (3000 kg), nach *Schützenberger* das einzige Produkt, welches in Marokko in größerer Menge gewonnen wurde und den „eigentlichen Reichtum dieses Landes ausmachte"! Kermes ist wahrscheinlich identisch mit Cochenille und färbt gleiche Töne.

Safflor, Saffron, Safflower ist der Farbstoff der Färberdistel, wilder Saffran, Bürstenkraut, Carthamus tinctorius (Tafel 17). Man gewinnt diesen schönen roten Farbstoff ganz ähnlich wie Roccellin (Orseille) und die damit erzeugten Färbungen sind ebenso schön als unecht. Genau dasselbe gilt vom Farbstoff des Sandelholzes, Pterocarpus santalinus, der den in den Ländern Ostindiens wachsenden Pflanzen mittelst Wasser entzogen, oder dann in der Weise gefärbt wird, daß man die Färbeware mit dem geraspelten Holze zusammen kocht. Der Farbstoff des Sandelholzes gibt ein etwas trübes Bordeaux, das heute von geringer Bedeutung ist und wie manche der andern Produkte, zur Herstellung von Lebensmittelfarben dient.

6. Blaue Farbstoffe. Der wichtigste blaue Farbstoff war unbestritten der Indigo, welcher an seinem Orte in diesem Buche besprochen wird.

---

[1]) „Die Jungen sind rot, goldgelb punktiert, haben schwarze Augen, sechs Füße ... sie können wie Flöhe springen ..." Eine Arbeiterin erntet mit den Nägeln, die zu diesem Zwecke besonders lange wachsen gelassen werden, im Tage 1 kg. Die Tiere werden dann durch Essigdampf getötet und an der Sonne getrocknet. Das fertige Produkt ist rötlichbraun. Der Name Kermes (Vermiculus) ist die arabische Übersetzung dieses lateinischen Namens usw. . . ."

Literatur siehe z. B. Ber. 43, 1387. Die Angaben, die sich in *Richter-Anschütz* finden (11. Aufl., 1913, S. 696) müssen revidiert werden.

Daneben verwendete man das Blauholz, auf Aluminiumbeize, womit man ein recht gutes, aber lichtunechtes Blau erzielt. (Siehe unter Schwarz.) Neben dem Indigo und dem Alaun-Blauholz spielten aber auch die Mineralblau eine sehr bedeutende Rolle.

Man druckte mittels Eiweiß (Blut- und Eieralbumin, Casein) Ultramarin, Smalte (Kobaltblau), Berlinerblau, Turnbulls Blau und andere Cyanblau auf, und auch in der Färberei kamen große Mengen an Berlinerblau (Kaliblau) zur Anwendung. Derartige Färbungen sind sehr lichtecht, dagegen im Falle des Berlinerblau nicht alkaliecht.

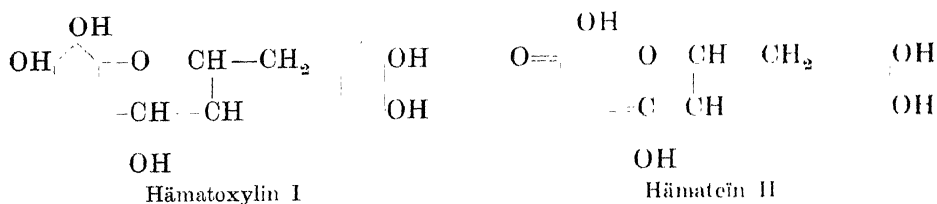
7. Grüne Farbstoffe. Unter den unorganischen grünen Farbstoffen gibt es verschiedene, die sich durch hübsche Nuancen auszeichnen und die auch noch heute in geringer Menge Verwendung finden. Das Chromoxyd, Guignets Grün und Zinkgrün geben unverwüstliche, wenn auch nicht besonders reine Töne, dagegen spielte das Schweinfurtergrün (arsenigsaures Kupfer) eine nicht unbedeutende Rolle. Durch Mischen von Chromgelb und Ultramarin, sowie auch der andern Mineralblau, hat man auch sehr häufig ausgezeichnete Grüntöne erzeugt.

8. Organische grüne Farbstoffe. Man erhielt diese fast ausschließlich durch Mischen der organischen Blau und Gelb, wobei keine sehr lebhaften Farben entstehen können. Einzig das Chinagrün oder Lo-Kao, ein Farbstoff aus Rhamnus chlorophorus u. a. m. geben sehr lebhafte satte Grün, welche aber erst Mitte des 19. Jahrhunderts in Europa bekannt wurden.

Die genaue Färbevorschrift und Darstellungsart ist bei *Schützenberger* in allen Details wiedergegeben, samt der Literatur. Man färbte Baumwolle und entwickelte die Farbe am Sonnenlichte, ganz ähnlich wie sich der antike Purpur erst an der Sonne bildete. Immer wurde Kalkwasser als „Beize“ mit verwendet, unter Umständen kam auch Alaun zur Verwendung. Zuerst ist die Farbe rot, um dann nach rein Grün überzugehen. Mit Schwefelammonium bildet sich eine rote Küpe. Heute ist das Chinagrün vollständig verschwunden, nachdem es auch in China anscheinend erst ungefähr 1830 entdeckt wurde. Die „Nachtfarbe“ wurde besonders gerühmt (*Schützenberger*, II, S. 480, 489).

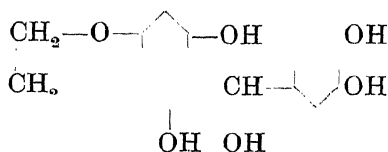
9. Blauschwarze und andere Farben. Man erhielt mit Ruß recht gute, unverwüstliche, aber abreibende Schwarz, mittels des Albumindruckes; aber schwarze Töne wurden und werden auch noch heute in sehr großem Maßstabe mit dem schon oben erwähnten Blauholzfarbstoff erzeugt. Dieser Farbstoff steht in engster Beziehung zum Brasilin und Brasileïn und scheint sich einzig durch eine Hydroxylgruppe von diesem zu unterscheiden:

OH
OH —O CH—CH$_2$ OH
—CH—CH OH
OH
Hämatoxylin I

OH
O= O CH CH$_2$ OH
—C CH OH
OH
Hämateïn II

Diese Verbindungen sind in großen Mengen in der Form eines Glucosides im Stammholz des Blauholzbaumes oder Blutbaumes enthalten (Haematoxylon campechianum) Campecheholz, Bois de Campeche, Logwood (Tafel 17). Durch Extrahieren mit heißem Wasser erhält man den Farbstoff, der darauf im Vakuum eingedickt wird. Das Hämateïn (II), das dem Hämatoxylin (I) entsprechende Chinon entsteht durch Oxydation des „Hydrochinons“ (I). Diese Oxydation bewirkt man entweder durch freiwillige Gärung (Fermentation, fermentiertes Blauholz), indem man die geraspelten Späne mit Wasser befeuchtet und der Luft aussetzt, oder man oxydiert den fertigen Extrakt mit salpetriger Säure (Schwefelsäure und Natriumnitrit). Der blaue Aluminiumlack wurde oben erwähnt, dagegen bekommt man mit Ferrihydroxyd als Beize eine tiefbraunschwarze Färbung, mit Chromihydroxyd eine tiefschwarzblaue Nuance. Die Färbungen sind auf allen Fasern von guter, wenn auch nicht hervorragender Echtheit, dagegen zeichnen sie sich durch ausgezeichnete Walkechtheit aus. Was jedoch besonders ins Gewicht fällt, das ist die Erschwerung, welche man, bedingt durch den Gerbstoffcharakter der Blauholzextrakte, auf der Faser erzielt, eine Eigenschaft, welche ganz besonders in der Schwarzfärberei der Seide ausschlaggebend ist. Durch Kombination von Beize, unoxydiertem und oxydiertem Blauholz kann man Seide ohne Schaden leicht auf $150^0/_0$ über pari beschweren (chargieren, d. h. 1 kg Rohseide gibt 2,5 kg tadellose schwarzgefärbte, haltbare Seide). Auch sind die Blauholzfärbungen von unerreichter Nachtfarbe und werden durch langen Gebrauch der Stoffe niemals grün-schäbig. Es ist daher verständlich, daß sich das Blauholz der unveränderlichen Vorliebe des Echtfärbers erfreut, und es dürfte schwer halten, dieses Naturprodukt jemals zu verdrängen, obschon für Baumwolle und Wolle die Azofarbstoffe und für erstere auch das Anilinschwarz eine große Rolle spielen.

10. Braune Farbstoffe. Unorganische Farbstoffe dieser Nuance sind bekannt, es sei vor allem der Manganbister genannt, der gegen Luft und Licht sowie Seife und Chlor völlig unveränderlich erscheint. Daher benützt man noch heute das Manganioxyd (Mn_3O_4, MnO_2) zur Herstellung unverwüstlicher Braun, oft in Kombination mit Eisenchamois (s. w. v.).

Organische Braun. Sehr wichtig ist noch heute der Catechu, der Gerbstoff von Akazien (Akazia catechu), Tafel 18, oder des Gambir (Gutta Gambir, Catechu pallidium u. a. m.). Dieser Gerbstoff, der zum Teil aus reinem Catechin:

CH_2—O—⟨ ⟩—OH OH
CH_2 CH—⟨ ⟩OH
OH OH

Nach *Kostanecki.*

besteht, hat die Eigenschaft, mit Chrombeize (Bichromatoxydation) außerordentlich echte schöne Braun zu geben, so daß für viele Zwecke das Catechubraun noch unentbehrlich erscheint. Auch für schöne Seidenschwarz, allerdings nur für die teuersten und echtesten, verwendet man das Catechin, welches in der Form von festen viereckigen oder polygonalen Blöcken unter dem Namen Cachou oder Gambir in ziemlicher Menge in den Handel kommt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß bedeutend größere Mengen an Cachou im Osten zur Herstellung eines Genußmittels, des Betelnuß-Cachou- oder Gambirpräparates Verwendung finden, was im amerikanischen Kaugummi oder im Kautabak sein Analogon hat.

Damit sind die wichtigsten Farbstoffe, welche vor 1856 zum Färben aller Materialien dienten, genannt, und man erkennt, daß die Musterkarte des Färbers sehr beschränkt war. Auch die Echtheit der Färbungen war nur in wenigen Fällen befriedigend; es seien genannt: Alizarin, Indigo, Blauholz, Catechu und Kreuzbeeren. Daneben zeichneten sich die Mineralfarben durch große Beständigkeit aus, aber alles in allem muß man sagen, daß die Echtfärberei eine Kunst war, welche nur von routinierten Leuten ausgeübt werden konnte.

Literatur.

Rupe, Hans: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. (Vieweg 1900.)
Ullmann: Enzyklopädie und die bedeutenden Periodica. Ber. An. Soc. Bull. usw.
Gentele: Farbenfabrikation. (Vieweg 1906.)
Schützenberger: Die Farbstoffe mit spezieller Berücksichtigung ihrer Anwendung. Berlin 1873.

Die neue Zeit.

Die Entstehung und die Entwicklung der neuen Farbenchemie hängt auf das engste mit der Kohle zusammen. Erst nachdem die Gasbeleuchtung und im weiteren Verlaufe der Zeit die Kokerei der Steinkohle die nötigen Ausgangsmaterialien geliefert hatte, ist logischerweise die moderne Entwicklung denkbar.

Zwar hatte schon 1771 der Chemiker *Woulfe* durch Behandeln des natürlichen Indigo das Trinitrophenol 2.4.6 isoliert, aber der Farbstoff konnte, schon wegen des hohen Preises, keinen Einfluß auf die Färberei ausüben. *Welter* gelang es dann 1799, aus Seide diesen Körper zu gewinnen, der auch *Welters-Bitter* genannt wurde wegen seines intensiv bittern Geschmackes, aber erst 1842 konnte *Laurent* zeigen, daß das saure

Destillat des Teeres, welches wir heute als Phenole bezeichnen, den gleichen Körper mit Salpetersäure ergibt, den 1834 *Dumas* (Ann. **9**, 80. 1834) mit dem griechischen Pikros oder Pikrinsäure, Bittersäure, bezeichnet hatte. Um die gleiche Zeit machte auch Freiherr *von Reichenbach*, der geistreiche, aber phantastische Naturphilosoph, dessen interessante Arbeiten z. B. in *Liebigs* Annalen veröffentlicht sind, die Beobachtung, daß sich die sauren Bestandteile des Buchenholzteeres an der Luft, besonders in Gegenwart von Alkalien, Erdalkalien oder Ammoniak (Urin z. B.) in unbeständige blaue Produkte verwandeln, die er als Pittakal bezeichnete (siehe unter Aurinen bei den Oxyderivaten des Triphenylcarbinols). Auch *Runge* hatte um die gleiche Zeit (1834) die Rosolsäure aus dem technischen Phenol erhalten (*Poggendorf*, Ann. **31**, S. 65, 512), und man stellte versuchsweise dieses Produkt bei *Guinon. Marnas & Cie.* unter *Persoz* (1859) her.

Die Chemie hatte Anfang der 50er Jahre des vergangenen Jahrhunderts eine Bedeutung erlangt, welche die Aufmerksamkeit größerer Kreise auf sich zog. *Justus v. Liebigs* Chemische Briefe waren erschienen; er hatte zusammen mit *Wöhler* glänzende synthetische Arbeiten veröffentlicht und bedeutende Männer wie *Dumas, Graham, Frankland* u. a. m. schufen die Basis, auf der sich eine synthetische Chemie langsam aufbauen konnte. Man erwartete von der Chemie die Lösung aller Rätsel und glaubte, daß es ein leichtes sein müsse, irgendeinen Naturkörper durch ganz einfache chemische Reaktionen zu gewinnen. Von den neuen Ideen begeistert, unternahm ein Schüler *A. W. v. Hofmanns*, *William Henry Perkin*, als 18jähriger Jüngling den Versuch, aus den basischen Bestandteilen des Gasteers das Chinin zu synthetisieren, ein Unterfangen, welches heute als unmöglich erkannt ist (1856). *Perkin* oxydierte einfach das Anilin mit Chromsäure, eine Reaktion, welche vor ihm schon *Runge* 1834 eingehend beschrieben hatte. (*Runge*: Moniteur scientifique 1863, S. 533 bis 534, siehe *E. Noelting* und *A. Lehne*: „Anilinschwarz", S. 1, II. Aufl.)

Die Methode, welche *Perkin* anwandte, hätte ebensogut zum gewöhnlichen Anilinschwarz führen können, und es muß uns mit Bewunderung erfüllen, daß *W. H. Perkin* die außerordentliche Beobachtungsgabe besaß, den in kleiner Menge entstehenden Farbstoff überhaupt zu bemerken. *Perkin* beschrieb seine Entdeckung in einem provisorischen Patente vom August 1856, und darauf in den Jahren 1857 und 1858 eingehender (siehe „Die Teerfarbstoffe", Bd. I, S. 328 ff.). Der erhaltene Farbstoff wurde durch verschiedene Reinigungsoperationen in konzentrierter Form hergestellt und bildete ein dunkles Pulver, das später so verbessert wurde, daß der Farbstoff in der Form messingglänzender wohlausgebildeter Nädelchen erhalten wurde. Die Muster, welche *Perkin* Georg Lunge zu Handen der Sammlung der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich schenkte, stammen aus den Jahren 1859 und 1864, und sie lassen den fabrikatorischen Fortschritt deutlich erkennen. *Perkin* gründete eine kleine Gesellschaft und fabrizierte das neue Produkt, das er unter dem

Namen *Perkins* Mauve oder Mauveïn in den Handel brachte. Der Erfolg dieser Entdeckung war groß, denn bis dahin existierte kein Farbstoff, welcher auch nur annähernd eine so prachtvolle reine Violettnuance auf allen Textilfasern ergab, und besonders die Färbungen auf Seide bildeten das Entzücken der Kenner. Die sehr mangelhafte Licht- und Alkaliechtheit spielte begreiflicherweise gar keine Rolle, denn wie wir gesehen haben, sind ja auch Orseille und Rotholz weder besonders schön, noch lichtecht.

Der glänzende finanzielle Erfolg bewirkte, daß eine große Zahl von Erfindern das vielversprechende Gebiet bearbeiteten, und der erste, dem es gelang, eine neue und wichtige Entdeckung zu machen, war *Emmanuel Verguin*, der an Stelle der Chromsäure das Zinntetrachlorid als Oxydationsmittel verwendete. Diese Beobachtung war nicht ganz neu, denn schon vorher, im Jahre 1858, hatte *A. W. v. Hofmann* beobachtet, daß aus Tetrachlorkohlenstoff und Anilin bei 170 bis 180^0 im geschlossenen Rohre rote, in Alkohol lösliche Köper erhalten werden, eine Reaktion, die, wie wir heute wissen, zum roten Farbstoff *E. Verguins* führt. und diese Reaktion ist viel später von *Karl Heumann* in modifizierter Form patentiert worden. *A. W. v. Hofmann* legte jedoch dieser Färbung keine große Bedeutung bei und er erkannte auch nicht die technische Wichtigkeit der von ihm erhaltenen Farbstoffe. Schon im April 1859 patentierte die Firma *Renard* und *Frank* die *Verguin*sche Erfindung und brachte den erhaltenen Farbstoff unter dem Namen „Fuchsin" in den Handel. Es ist heute nicht mehr mit Sicherheit zu entscheiden, ob der Name aus einer deutschen Übersetzung des Namens Renard = Fuchs oder, was wahrscheinlicher ist, in Anlehnung an den Namen Fuchsia entstanden ist, da gerade damals diese schöne persische Blume in Europa Modeblume geworden war und die Deckblätter der Fuchsia ein prächtiges sattes Rot zeigen. Der Erfolg des Fuchsins übertraf jenen des *Perkin*schen Mauve um ein Bedeutendes, da Rot eine viel mehr begehrte Farbe ist und die Preise, die erzielt wurden, stiegen ins Phantastische. 1000 bis 2000 Fr. wurden für das Kilogramm des nach heutigen Begriffen sehr unreinen technischen Fuchsins angelegt, und es ist nicht erstaunlich, daß wieder wie beim Mauveïn die Masse der Erfinder sich auf die vermeintliche Goldgrube stürzte. Es wurden in rascher Reihenfolge neue Verfahren patentiert, die unter den Triphenylmethanfarbstoffen genauer beschrieben sind. Die Fuchsinfabriken schossen in der Folge aus dem Boden, um ebenso rasch mit der ungünstigen Konjunktur wieder zu verschwinden. (Näheres über die weitere Entwicklung der Fuchsinfabrikation findet man in „Die Teerfarbstoffe", Bd. I, S. 284 bis 287.)

Die *Verguin*sche Entdeckung wirkte nicht sofort befruchtend auf die weitere Entwicklung der Farbenchemie, da eine wissenschaftliche Basis noch nicht gegeben war. Wohl erkannte *Verguin*, daß eine Base vorliege, die mit Säure Salze ergebe, aber die Konstitutionsverhältnisse

mußten ihm und seinen Nachfolgern verschlossen bleiben. Ja, die Unkenntnis in diesen Dingen ging so weit, daß in einer französischen Fuchsinfabrik versucht wurde, die Fabrikation durch sakramentale Handlungen zu fördern wie sich überhaupt am Anfange dieses Erwerbszweiges die merkwürdigsten Verirrungen menschlichen Geistes nur zu oft bemerkbar machten. Dennoch wurden in den nächsten Jahren eine Reihe von wichtigen Beobachtungen gemacht, die immer von neuem den Ansporn zu näheren Untersuchungen gaben, und zwar handelte es sich in erster Linie um die weitere Ausbildung der Technik des Fuchsins. Das erste Zinn-Tetrachloridverfahren wurde, wie wir im speziellen Teile finden werden, durch das Arsenverfahren und dann durch das *Coupier*sche Nitrobenzolverfahren ersetzt. Darauf wurde das Anilinblau durch einen Zufall von *Girard* und *de Laire* (1860) aufgefunden, und auch das Phosphin wurde aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation als erstes Akridin durch *Nicholson* isoliert, welcher Forscher im gleichen Jahre die sogenannten „Wasserblau" aus dem alkohollöslichen (Spritblau) Anilinblau durch Sulfuration hergestellt hatte. Alle diese kommerziell und technisch interessanten Beobachtungen waren nur ein Tasten im Dunkeln und alle Deutungsversuche blieben so lange fruchtlos, als die inneren Zusammenhänge zwischen Ausgangsmaterial und Endprodukt nicht aufgeklärt waren. *A. W. v. Hofmann*, der bedeutende Forscher, welcher damals am Royal College of Science in London wirkte, war der erste, welcher richtige Vermutungen über die Bildung des Anilinblau aus dem Fuchsin aussprach, und seine Überlegungen waren die direkte Folge seiner wichtigen Untersuchungen über das Anilin und die Alkylbasen im allgemeinen. Niemals ist der zwangsläufige Zusammenhang zwischen rein wissenschaftlicher Forschung und der blinden Praxis überzeugender zutage getreten, und *Hofmann* muß ohne Zweifel als der Begründer der eigentlichen modernen Farbenchemie betrachtet werden. *Hofmann* vermutete, daß die Reaktion bei der Anilinblaubildung eine Phenylierung sei, ähnlich der Diphenylaminbildung, und seine Vermutung wurde durch seine Experimente auf das schönste bestätigt. Er berichtet in erstaunlich frischer Weise, wie erfreut er gewesen sei, als seine Versuche sofort das erhoffte Resultat ergeben hätten (siehe seine Biographie in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft). *Hofmann* stellte durch Alkylierung die nach ihm benannten Violett und Grün her, Vertreter einer großen Reihe von fuchsinartigen Farben, deren Entwicklung mit diesem Augenblicke begann. Die erste Folge davon war, daß die von *Hofmann* entdeckte Alkylierungsreaktion sofort auf das Anilin übertragen und bei *Poirrier* in Saint-Denis bei Paris bis zur heutigen Stunde fabrikatorisch ausgeführt wurde. Ja die etwas veralteten Anlagen zur Dimethylanilindarstellung sind erst durch die Kriegsereignisse durch moderne Apparaturen (1922) ersetzt worden. Das aus dem Dimethylanilin erhaltene Alkylfuchsin, das Pariserviolett, verdrängte das *Hofmann*sche Produkt sehr rasch, und die zuerst von *Ch. Bardy* eingeführte Dimethylanilin-

fabrikation (1866) stellt den ersten technischen Erfolg der Farbenchemie dar, welcher auf dem Umwege der „unpraktischen“ Wissenschaft erreicht worden war.

Die fabrikatorischen Methoden des ersten Jahrzehntes sind vom heutigen Standpunkte aus Kleinmethoden, und die alten Lehrbücher erstaunen uns durch die minimalen Ansätze der einzelnen Fabrikations-„Partien“, welche man heute als Laboratoriumsansätze bezeichnen würde. Man muß aber im Auge behalten, daß die Ausgangsmaterialien vor 60 Jahren sehr schwierig zu beschaffen waren, und daß die Initiative des jungen *Perkin*, der aus dem schmierigen zähen Gasteer das notwendige Ausgangsmaterial herstellte, gar nicht hoch genug eingeschätzt werden kann. Es ist deshalb begreiflich, daß man sich hütete durch große Ansätze eine kostspielige Operation zu gefährden. Erst mit der Einführung der Anilinfabrikation nach der Methode von *Béchamp-Brimmeyr*[1]) konnte man daran gehen, die kleinen Mengen nach und nach zu vergrößern. Durch die Untersuchungen *A. W. Hofmanns* über das Toluidin (p-Toluidin) (1845 *Hofmann* und *Muspratt*, A. 54, 1) und später die grundlegenden über das Fuchsin durch *Rosenstiel*, *Otto* und *Emil Fischer* u. a., erkannte man die genauen Beziehungen zwischen den Bildungen des Fuchsins und den dazu verwendeten Ausgangsmaterialien, während man früher lediglich auf Vermutungen angewiesen war, die sich durch die merkwürdigsten Fabrikationsvorschläge bemerkbar machten. Die genauen Reaktionsverhältnisse und die nötigen Vorstellungen konnten jedoch erst dann fruchtbar werden, als *Kékulé* den Satz aufstellte, daß in dem Benzol sich 6 Kohlenstoffatome zu einem 6-Ringe vereinigt haben und daß durch Substitution eines Wasserstoffatomes durch ein Atom, oder eine Gruppe nur ein, dagegen durch die Substitution zweier Wasserstoffatome drei isomere Verbindungen erhalten werden müssen. ([1865] A. 137, 123). Diese in den Annalen aufgestellten prägnanten Sätze gelten heute als Fundament der Benzolchemie und bis zum heutigen Tage ist keine Beobachtung gemacht worden, welche der *Kékulé*schen Annahme widersprechen würde. Die Benzoltheorie bildet das Gerüste, auf dem sich der Aufbau der ganzen Farbenchemie erstaunlich logisch entwickelt hat. Diese Theorie wurde nicht überall anerkannt, ja in Frankreich direkt abgelehnt, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Haltung der französischen Gelehrten mehr als alles andere dazu beigetragen hat, daß sich die Farbenindustrie an jenen Orten entwickelte, wo die neuen deutschen Ideen restlos anerkannt wurden, nämlich in Deutschland und der Schweiz, welche ihre Chemiedozenten entweder aus Deutschland bezog, oder dann die Schweizer in Deutschland ausbilden ließ. Diese vielleicht zum Widerspruch reizende

[1]) Ich möchte hier darauf hinweisen, daß die *Béchamp*sche-Reduktionsmethode, mit Gußeisen und ganz wenig Säure, zu Unrecht diesem Erfinder zugeschrieben wird. Wir erfahren z. B. auf S. 264 des Werkes von *P. Bolley* (Dr. *Richard Meyer*: Die Teerfarbstoffe), daß *Béchamp* Eisenfeile und viel Essigsäure zur Reduktion des Nitrobenzoles verwendete, und daß erst *Brimmeyr* „feines Eisenpulver und nur $2^1/_2$% des Gewichtes an Nitrobenzoles an Salzsäure verwendete“ (S. 265, 11. Linie von unten).

Ansicht steht nicht vereinzelt da, ja sie findet in den Äußerungen von Prof. *A. Wahl* in Paris eine feste Stütze. Herr *Wahl* hat schon am 8. Mai 1915 in einer sehr beachteten Vorlesung in Paris unumwunden ausgesprochen, daß die Haltung der „offiziellen französischen Chemie", die bis in das Jahr 1889 die Theorien von *Thénard, Gay-Lussac, Dumas* und *Wurtz* als allein maßgebend betrachtet und bis zu diesem Jahre sogar an ganz veralteten chemischen Notierungen starr festgehalten hatte, zum großen Teil an dem Niedergang der französischen Farbenchemie schuld war. (Bezeichnung der alten Äquivalente!) Daß die genialen Ideen *Liebigs, Hofmanns* und *Kékulés* abgelehnt wurden, weil man sie als ausländisches minderwertiges Produkt nicht einmal einer Beachtung wert hielt. Auch *Albin Haller*, der verdiente Gelehrte, wies im Jahre 1900 in seinem Rapport über die Chemie an der Weltausstellung auf diesen Mißstand hin. Aber damals war die deutsch-schweizerische Farbenchemie bereits ein wohlausgebautes festes Gefüge, welches durch keine Konkurrenz erschüttert werden konnte[1]). Aber noch verschiedene andere Gründe bewirkten, daß sich die zuerst in England und Frankreich entstandene Farbstoffindustrie in diesen Ländern nicht vollständig erhalten konnte. Man übersieht häufig, daß sich England und Frankreich gerade um die Zeit, als die Farbenindustrie entstand, zu Kolonialreichen entwickelten. Der Handel und die Industrie fanden im großen Weltverkehr eine bedeutend lohnendere Beschäftigung als in einer jungen Industrie, welche in allererster Linie sachkundige Männer verlangte und bei der es viel weniger auf momentane Erfolge, als auf ausdauernde, oft sehr enttäuschende jahrelange Arbeit ankommt. Mit der Zeit wurden die Preise der Anilinfarben so gedrückt, daß nur der einen bescheidenen Gewinn erhoffen durfte, der durch sorgfältige zahlreiche Versuche die günstigsten Bedingungen der Farbstoffbildung ausprobiert hatte. Es bildete keine Ausnahme, daß die alten Lyoner Fabrikanten sich nicht dazu entschließen konnten, Chemiker zu engagieren, um nach dem Rechten zu sehen, sondern einfach den Dingen ihren Lauf ließen. Man berichtet mir aus einwandfreier Quelle, daß der letzte der „Lyoner" sich dadurch das kleine Geschäft, das er noch machte, verdarb, daß er seine Farbstoffpasten, je nach dem Kunden, verdünnter oder stärker ablieferte, und seine Redensart: „Ah c'est pour Monsieur X., alors mettons encore un arosoir d'eau dans ses fûts!" war lange Zeit eine viel besprochene und belachte Redensart in den Chemikerkreisen von Saint-Fons (bei Lyon). Aber auch in England konnte sich die neue Industrie nicht halten, obschon *Perkin* seiner ersten Entdeckung des Mauveïns die noch viel wichtigere des Alizarins hinzufügte. *Peter Grieß*, der geniale Erfinder der Diazo-

[1]) Siehe „La Fabrication des Matières Colorantes assurée par l'industrie Française". Conférence faite en publique le 8. Mai 1915. Société d'encouragement pour l'industrie Nationale; Bulletin du Mai/Juin (1915). Paris, *Phil. Renouard*, 19, Rue des St. Frères.

Siehe auch Chimie et Industrie, Bd. 6, Nr. 5, Nov. 1921. — Science and the Nation. Cambridge Univers. Press 1917. — Veröffentlichungen der Chemical Foundation. U. S. A. — „The Riddle of The Rhine" *Collins Sons und Cie*, London. — *E V. Evans, Pope, Garvan, Lefebure* u. a. m.

körper und der ersten Azofarbstoffe, betrieb diese hochwissenschaftliche Forschung als Nebenbeschäftigung in der Brauerei von *Alshopp*, wo er Betriebschemiker war, und er konnte die Früchte seines Genies nicht ernten, da niemand dazu bereit war, ihm große Kapitalien zur Verfügung zu stellen. Auch *O. N. Witt* und mit ihm *C. Martius* versuchten vergebens sich in England eine Position als organische Technologen zu verschaffen, und sie verließen, wie auch *A. W. Hofmann*, die gastliche Insel, die leider kein günstiger Boden für ihre Wünsche zu sein schien[1]).

Unterdessen waren in den Jahren 1862 bis 1870 weitere Beobachtungen gemacht worden, ohne daß sie, wie die ersten Entdeckungen, alle Welt in Bewegung gebracht hätten. Die Zeiten waren schon vorbei, wo man die Fabrikanten in Lyon mit der vierspännigen Kalesche am Bahnhof abholte, damit sie nur dem einen Interessenten ihre begehrten Anilinblau oder Fuchsine abgaben. Man war etwas mißtrauisch geworden, und die Zahl der Industriellen, die sich intensiv mit den neuen künstlichen Farbstoffen befaßten, war geringer. Aber nicht nur die unsicheren Erfolge hielten manche davon ab, sich der Farbenindustrie zu bemächtigen. es war auch inzwischen ruchbar geworden, daß die neuen Farben allerdings sehr schön, aber bedeutend weniger echt waren als die alten Naturprodukte. Immerhin waren ja auch die organischen Farben, die die Natur bot, mit wenigen Ausnahmen unbefriedigend, doch man wurde in der Folge etwas vorsichtiger mit dem Ersatz des Alten und Bewährten durch das Neue, Schöne, aber Unechte.

Wir haben gesehen, daß *Nicholson* schon 1862 das erste Akridin im Phosphin oder Chrysanilin gewann, und in der Folge stellte *Coupier*, der sich später durch die Erfindung des nach ihm benannten Fuchsinverfahrens einen bedeutenden Namen gemacht hat (1869), das Indulin aus Amidoazobenzol und Anilin dar (1867).

Diese sehr wichtige Entdeckung ist ohne die vorherige Auffindung der Diazoverbindungen durch *Peter Grieß* unmöglich, eine Beobachtung, die schon kurze Zeit vorher *Mène* auch gemacht hatte, indem er das Amidoazobenzol unabhängig von *Peter Grieß* entdeckte[2]). *C. Martius* erhielt dann schon 1863 das Bismarckbraun und *O. N. Witt* 1876 das Chrysoidin, welches auch *Caro* bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik eingeführt hatte.

Die Versuche, durch salpetrige Säure auch aus Oxykörpern Farbstoffe zu erhalten, führten zur Auffindung des Dinitrosoresorcins, welches durch *Fitz* 1875 bereits beschrieben, aber erst 1885 durch die *Farbwerke Meister Lucius und Brüning* in die Färberei eingeführt wurde. Dieser an

[1]) Es würde zu weit führen, dieses interessante nationalökonomische und neuerdings hochpolitische Thema weiter auszuführen. Ich erinnere nur daran, daß *Arthur Green* keinerlei pekuniären Erfolg aus der grundlegenden Entdeckung des Primulins erzielte, daß *Perkin* sich später ganz von der Farbenchemie abwandte, und daß bis zum großen Kriege es nicht möglich war, in England oder in Frankreich genügende Unterstützung von seiten der maßgebenden Finanzleute zur Gründung einer bedeutenden Farbenindustrie zu gewinnen.

[2]) (1861/62), *Mène*: Journ. f. prakt. Chemie 1861, S. 462 und *Grieß*: Ann. (1862), 121, S. 262, Anmerkung.

sich wenig bedeutende Beizenfarbstoff ist ein lehrreiches Beispiel dafür, daß es eben nicht genügt, eine Substanz herzustellen, sondern daß es ausschlaggebend ist, ihre Verwendbarkeit für die Textilchemie zu erkennen. Das Solidgrün, wie dieses Dioxim genannt wird, ist nur ein Glied in der Kette der verpaßten Gelegenheiten, die später auf dem Anthrachinongebiete und dem weiten Felde der Azofarbstoffe die schließlich unbestrittene Überlegenheit der deutschen und schweizerischen Farbwerke begründete. (Siehe unter Polarfarben, Neolanfarben, Hydronblau, Algolfarben u. a. m.)

Einen bedeutenden, ja ausschlaggebenden Abschnitt bildete die Synthese des Alizarins, das zuerst von *Graebe* und *Liebermann* 1868 aus Dibromanthrachinon hergestellt, dann aber gleichzeitig von diesen Forschern und *W. H. Perkin* aus der β-Anthrachinonsulfosäure fabriziert wurde (1869). Siehe unter Alizarin.)

Diese Entdeckung wurde noch von *Pompejus Kopp* wenig optimistisch beurteilt, aber sie bildete doch den Anfang der eigentlichen rein wissenschaftlichen Farbstoffsynthese, die von *Baeyer* und *Kostanecki* und in späterer Zeit von *Richard Willstätter* zielbewußt weitergeführt wurde. Nicht alle der umfangreichen Arbeiten haben finanzielle Ergebnisse gezeitigt, aber alle haben reiche Ernte an neuer Erkenntnis ergeben, so daß wir sie als die Grundlagen der modernen Farbstoffchemie bezeichnen müssen.

Inzwischen war die Verwendung des Anilinschwarz, dessen erste Anwendung wenig erfolgreich gewesen war, durch die Verbesserungen *Lihgtfoots* allgemein geworden (1864) und die *Caro*schen Erfolge auf dem Gebiete der Eosine (1871 bis 1874) zeigten, daß das Gebiet noch lange nicht erschöpft war, daß die Zufallsentdeckungen dagegen immer seltener wurden. Die *Grieß*schen Entdeckungen reiften mit der Zeit und die Reihe der Azofarbstoffe, die bis dahin nur ganz wenige Vertreter hatten, wurde durch *Roussin* (Orange II) und *Caro* (Echtrot AV, oder Rocellin) bedeutend erweitert. Die Erfindung des *Roussin*schen Orange (1876) und des ersten säureechten schönen Azorotes (1877), welch letzter Farbstoff auch im gleichen Jahre von *Roussin* entdeckt wurde, leiten schon in das Gebiet der Naphthalinazofarben über. Die Erkenntnis, daß durch Vergrößerung des Farbstoffmoleküls neue und interessante Effekte erzielt werden, gab dann die Veranlassung, daß immer neue Sulfosäuren des Naphthalins in Vorschlag kamen. Sehr wichtig, ja vielleicht bestimmend ist die Beobachtung von *Baum*, daß die verschiedenen Sulfosäuren des Naphthols ganz verschiedene Farbtöne ergeben, und daß man durch Variation der Komponenten wichtige technische Effekte erzielt (1878). Die Herstellung der Disazofarben durch *Nietzki*, erhalten durch Weiterdiazotieren von Monoazofarben, führte dann zu den schönen und verhältnismäßig sehr lichtechten Säurerot, die unter dem Namen Biebricher Scharlache bekannt sind (1879). Durch weitere Verfolgung dieser Reaktion entstanden sehr rasch die Disazofarben, welche von Rot über Blau bis nach tiefem Schwarz

gehen (Naphthylaminschwarz D 1888). Wie man sieht, bedurfte es mehrerer Jahre, damit das Endglied einer Kette gegeben war, welche uns heute als selbstverständlich und einfach erscheint. Die Entdeckung derartiger Farbstoffe ist auf das innigste mit der Entwicklung der Naphthalinchemie verbunden, und die unbestreitbare Überlegenheit der deutschen Farbenfabriken beruhte unbedingt auf dem großen Vorteil, den sie infolge des von ihnen auf das beste ausgenützten Patentschutzes lange Jahre genossen. Zudem wurde die eminente Bedeutung der wichtigeren Naphthalinzwischenprodukte gar nicht recht erkannt, da deren Herstellung nicht ganz leicht und zudem nicht besonders lukrativ ist. In der Folge wurden eine große Zahl von Naphthylaminsulfosäuren, Naphtholsulfosäuren und Amidonaphtholsulfosäuren patentiert und die daraus erhaltenen Azofarbstoffe sind äußerst mannigfaltig. Inzwischen war es gelungen. neben den Azofarbstoffen eine große Reihe von anderen Farbstoffen herzustellen, und diese ergänzten die Skala der Triphenylmethanfarben, resp. der basischen Farbstoffe auf das glücklichste. Das *Lauth*sche Violett, ein unbedeutendes basisches Thiazin, wurde 1876 beobachtet, aber erst *Caro* war es, der diesen Farbstoff als das verbesserte Methylenblau erfolgreich im gleichen Jahre in die Technik einführte, und hinwiederum wurde seine erste Fabrikationsmethode durch die bedeutend bessere von Prof. *Bernthsen* und *Ullrich* ersetzt. Dann erschien das Safranin, das schon von *Greville* und *Williams* beobachtet worden war und das dann durch *Nietzki* und *Witt* genau studiert wurde. Diese Untersuchungen warfen auch Licht auf den allerersten Anilinfarbstoff, das Mauveïn, dessen Konstitution bis dahin nicht aufgeklärt war (1860 bis 1880). Wie wenig wissenschaftlich derartige Fabrikationen betrieben wurden, schildert in interessanter Weise *Johann Walther* in seinen Erfahrungen eines Betriebsleiters. *Meldola*, der ausgezeichnete Forscher und Lehrer, beschrieb dann die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphthol und erhielt als ersten Vertreter der Oxazine das nach ihm benannte Meldolablau oder Naphtholblau (1877). Aber auch ihm war es nicht beschieden, einen finanziellen Erfolg zu erleben, indem erst viel später die unentbehrlichen Oxazine aus Gallussäure und deren Amid allgemeine Verwendung im Kattundruck erlangten (Capriblau, Modernviolett, Gallocyanin, Gallaminblau, Nilblau, Delphinblau u. v. a. m.).

Mit der Entdeckung der beiden technisch gleichwertigen Verfahren zur Herstellung des Tartrazin, dem ersten Pyrazolonfarbstoff durch *Johann Henry Ziegler* und dem Auramin O, einem Diphenylmethanfarbstoff (1882/85) durch *Kern* und *Caro* beginnt eine neue Epoche. Neue, zum Teil äußerst komplizierte Kohlenstoffverbindungen werden zielbewußt synthetisiert und das bemerkenswerte *Sandmeyer*sche Verfahren zur Herstellung des Auramines entstammt aus dem gleichen Laboratorium, in welchem *J. H. Ziegler* gearbeitet hatte.

In den Anfang des 8. Jahrzehntes des 19. Jahrhunderts fällt dann die

Beobachtung *Böttgers,* daß das Benzidin befähigt ist, Diazofarbstoffe zu geben, welche ohne Beizen gut auf Baumwolle ziehen. Durch diese Entdeckung, welche zuerst nicht in ihrer vollen Bedeutung erkannt wurde, gelang es, eine Reihe sogenannter substantiver Baumwollfarbstoffe zu schaffen, welche durch fortlaufende Verbesserungen sowohl in der Lebhaftigkeit des Farbtones, als auch in ihrer Lichtechtheit zum Erfreulichsten gehören, was die moderne Farbenindustrie geleistet hat. Die wichtigeren Produkte sind an ihrer Stelle so eingehend geschildert, daß es keinen Sinn hat, sie hier zu beschreiben.

Immerhin sei betont, daß die Einführung der J-Säure (Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7) einen Markstein in der Entwicklung der echten Farbstoffe bedeutet und die Auffindung von Farben, wie die Benzolichtfarben, hat viel dazu beigetragen, den alten Aberglauben von der Vortrefflichkeit der „guten natürlichen Farbstoffe" endgültig zu begraben. Auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarben hatte man in bezug auf Echtheit nur sehr geringe Fortschritte zu verzeichnen, dagegen hatten bedeutende Gelehrte sich um die Aufklärung der Konstitution und Bildungsweisen dieser schönen Körperklasse verdient gemacht. Die endgültige Aufklärung der Konstitution der Fuchsinbase durch *Otto* und *Emil Fischer* im Jahre 1876 gab den Anstoß zu der wichtigen Neuchfuchsinsynthese durch *Homolka* (1889), wobei wieder die lange Zeitspanne zwischen Aufklärung und finanziellem Erfolg in die Augen springt. Auch die Erfindung des alkali-echten Patentblau durch *Hermann* (1888) wurde erst von *Traugott Sandmeyer* 1896, wieder fast ein Jahrzehnt später, in wissenschaftlicher und zugleich praktischer Weise verwendet, und die Auffindung des erstaunlich lichtechten Violamins fällt in das gleiche Jahr wie die Erfindung des Patentblau, ohne daß es bis heute möglich wäre, den Grund der bemerkenswerten, gänzlich unerwarteten Lichtechtheit zu finden.

Mit diesen Farbstoffen ist das Gebiet der Triphenylmethan- oder Carboniumfarbstoffe, eigentlich abgeschlossen und wir wenden uns den Anthracenfarben zu. Der ersten grundlegenden Beobachtung des Alizarins folgten in langsamem Tempo das Purpurin, das Anthracenbraun und die verschiedenen Polyoxy-Anthrachinonderivate, die sich wegen ihrer hervorragenden Echtheit rasch Eingang in die Technik verschafften. Diese hochoxydierten Anthracenabkömmlinge sind eigentlich indirekt durch das Kontaktverfahren für Schwefelsäure bedingt, da man nur auf diesem Wege die hohen Oleumkonzentrationen erhält, die hier unbedingt nötig sind, um die Reaktion durchzuführen, welche nach ihren Entdeckern die *Bohn-Schmidt*sche Reaktion genannt wird. Das Kontaktverfahren hinwiederum ist zum großen Teile durch die Indigosynthese nach *Sapper-Heumann* gefördert worden, eine Reaktion, die unter Indigo eingehend gewürdigt ist.

Die Echtheit der verschiedenen Alizarinderivate gab auch den Anstoß

zur weiteren Bearbeitung des Azofarbstoffgebietes und die *Green*sche Beobachtung, daß sich das von ihm entdeckte Primulin auf der Baumwollfaser mit Mineralsäure und salpetriger Säure diazotieren und darauf mit allen möglichen Komponenten (Aminen und Naphtholen) kuppeln lasse, bildet den Ausgangspunkt für die licht- und waschechten Azofarben, die in den Benzolichtdiazotierfarben und den Naphthogen-, sowie den Sambesi- und Rosanthrenfarben ihren Abschluß finden. Wieder erntete nicht der erste Erfinder die Früchte seines Gedankens, sondern die wohlorganisierten und wissenschaftlich ausgerüsteten kontinentalen Farbenfabriken erschlossen das komplizierte und schwierige Gebiet in jahrelanger ausdauernder Arbeit. Hier sei auch darauf hingewiesen, daß die fast unverwüstlichen Oxydationsprodukte des Primulins und noch mehr seines farblosen niedrigen Homologen, auch nicht durch *Green* erfunden wurden, sondern daß die wenn auch kleine, aber doch ziemlich wichtige Beobachtung zuerst von *Piccard*, dann von *Pfitzinger* und zuletzt von *Kalle* abschließend ausgearbeitet wurde (Naphthamingelb NN, 1890, *Piccard*, *Pfitzinger* 1891, *Kalle* 1892).

Ein anderes gelbes echtes Produkt ist das von *Johann Walther* zufälligerweise beobachtete direkt-ziehende Derivat der „Nitrosostilbensulfosäure“, das Sonnengelb von *Geigy*, welches unter den gewandten Händen von *C. Ris* eine ganze Reihe technisch interessanter gelber bis brauner Baumwollfarben ergab, welche die Eigenschaft haben, Wolle in neutralem Bade gar nicht anzufärben. Dagegen wurden im Laufe der Jahre Azofarben beobachtet, die gerade deshalb Bedeutung erlangt haben, weil sie Wolle und Baumwolle im neutralen Bade gleichmäßig anfärben, oder dann zum mindesten Wolle ohne Säurezusatz befriedigend färben (Neutralfarben).

Derartige Farbstoffe spielen in der Stückfärberei eine nicht unbedeutende Rolle, weil sie dazu verwendet werden, die ungefärbten Baumwollfasern, welche sich oft in Wollentuch befinden, und die von den sauren Farbstoffen nicht gedeckt werden, nachträglich zu färben (Noppenfarbstoffe). Man kennt eine ganze Reihe derartiger Produkte und es ist an ihrer Stelle in diesem Buche einiges gesagt. Solche technisch sehr wichtige Resultate sind sozusagen nie der Gegenstand besonderer Patente oder Veröffentlichungen gewesen, obschon sie mit dazu beigetragen haben, die schlecht organisierten Farbwerke langsam aber sicher auszuschalten.

Indigo. Die Untersuchungen *Adolf von Baeyers*, die schon Ende der 60er Jahre einsetzten und die schließlich zur vollkommenen Aufklärung der Konstitution des Indigo führten, sind trotz ihrer wissenschaftlichen Bedeutung ohne praktischen Erfolg geblieben. Sie haben dagegen dargelegt, daß die innige Verbindung der Technik mit der Wissenschaft mehr als alles andere dazu beiträgt, alle Probleme der Farbenchemie erschöpfend zu behandeln. Es steht fest, daß die Badische Anilin- und Sodafabrik dem obengenannten genialen Forscher bedeutende Summen da-

für bezahlte, daß er Erfindungen, die er unter Umständen machte, diesem Werk zuerst zur Verwertung überließ. Ebenso sicher ist aber, daß keine einzige der Baeyerschen Entdeckungen finanzielle Früchte trug. Trotzdem halte ich dafür, daß die Verbindung *Adolf von Baeyers* mit der „*Badischen*“ dieser Firma von großem Werte war, da dadurch die ganze Art der Arbeit auf eine rein wissenschaftliche Basis gestellt wurde und damit die Leistungen auf das Äußerste gesteigert wurden. Die verschiedenen Methoden *v. Baeyers* zur Gewinnung des Indigos gaben zu der *Heumann*schen Darstellungsweise indirekt Veranlassung, und es ist hochinteressant, zu sehen, daß gerade diejenige Fabrik, die sich am längsten mit dem Problem beschäftigt hatte, in dem Augenblick, als sie sich am Ziele glaubte, von einem Konkurrenzunternehmen überflügelt wurde, so daß sie sich gezwungen sah, eine Abmachung zu treffen, um das Geschäft nicht ganz zu verlieren. Noch schlimmer erging es der Firma *J. R. Geigy*, deren von *Traugott Sandmeyer* geschaffenes Verfahren überhaupt nicht in den Wettbewerb treten konnte, weil es zu teuer war. Die ersten Jahre des 20. Jahrhunderts waren es dann auch, welche endgültig mit den unmodernen, unwissenschaftlich geleiteten Farbwerken aufräumte, und in jene Jahre fallen auch die ausschlaggebenden Echtheitsbestrebungen, die noch nicht zum Abschluß gekommen sind. Man hat erkannt, daß nur die echten Farbstoffe sich dauernd der Gunst des Publikums erfreuen und daß jeder Fortschritt in bezug auf die Licht-, Wasch- oder Chlorechtheit freudig begrüßt wird. Mit der Erfindung und technischen Darstellung des künstlichen Indigos wurde der Beweis erbracht, daß man vermutlich jeden Farbton in hervorragender Echtheit künstlich erhalten könne, und der gute Abschluß der Arbeiten über Indigo regte zu neuen Taten an. Man hat meines Erachtens die Bedeutung des Indigoproblems reichlich überschätzt, denn es handelte sich lediglich um die Gewinnung eines Farbstoffes im Betrage von ca. 100 Millionen Franken, eine Summe, die im Vergleich zu andern Welthandelssummen sehr bescheiden ist. Dagegen kann man die ideelle Seite des Problems nicht hoch genug einschätzen, da sich aus der ursprünglichen Teerfarbenindustrie eine ganze Reihe von wichtigen und einträglichen Fabrikationszweigen entwickelt hat.

Kurz darauf zeigte *Friedländer*, daß man nicht nur blaue Küpenfarben, sondern auch rote, später violette und grüne Derivate erhalten kann, mittels derer man ungeahnte Effekte bekommt. Auch die Bromierung des Indigos durch *Gadient Engi* war ein weiterer Schritt auf dem Wege zu möglichst echten Farben, und sein Cibagelb bedeutete zur Zeit der Entdeckung einen großen Schritt nach vorwärts.[1]

Unterdessen waren auf andern Gebieten weitere Arbeiten gemacht worden, welche sich besonders auf die Chemie des Anthracens bezogen. *Robert Emanuel Schmidt* stellte in rascher Reihenfolge die prachtvollen sauren Alizarinfarben her, welche die Reinheit der schönsten Triphenylmethanderivate beinahe erreichen, sie dagegen in bezug auf Licht-

echtheit so übertreffen, daß sie die alten unechten, sozusagen klassischen Derivate stark zurückgedrängt haben und vermutlich mit der Zeit beinahe unterdrücken werden.

Aber nicht nur neue Gebiete wurden erschlossen, auch alte scheinbar längst erschöpfte Themata nahmen plötzlich neue Gestalt an. *René Bohn* bei der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* zeigte, daß eine ganze Zahl von längst bekannten Oxyanthrachinonderivaten sich in hervorragender Weise zum Färben von Wolle eignen und daß derartige Farbstoffe auch im Kattundruck wichtig sind. Das Anthragallol wurde als prachtvolles Chrombraun für Wolle erkannt, die Anthracen- und Alizarincyaninblau von *Bohn* und *Schmidt* verdrängten rasch die alten unechten Blauholzfärbungen und machten dem Indigo starke Konkurrenz. Mit der Beobachtung, daß man mittels vieler Farbstoffe, die an sich keine besonderen Färbungen ergeben, in Form ihrer Lacke sehr licht- und walkechte Töne erzielen kann, war es gegeben, auch die Azofarbstoffe in dieser Hinsicht etwas genauer zu betrachten, und man fand rasch eine Unzahl von sogenannten chromierbaren Azofarbstoffen verschiedenster Art, seien es Carbonsäurederivate, seien es Orthooxyazofarbstoffe. Diese sehr echten und widerstandsfähigen Farben haben die ganze Wollechtfärberei vollkommen revolutioniert und Farbstoffe wie das Diamantschwarz F, Diamantschwarz PV, Eriochromschwarz T u. v. a., sowie die vielen andern Farbtöne sind dem Färber heute ganz unentbehrlich. Dieses Gebiet schien im Prinzip ziemlich abgeschlossen, bis es vor kurzer Zeit der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel gelang, den Nachweis zu erbringen, daß man die komplexen Chrom- oder Kupferlacke leicht in Substanz herstellen kann und daß diese Lacke wider Erwarten leicht löslich und ausgezeichnet färbend sind. Die sogenannten Neolanfarben sind zusammen mit den Metachromfarben berufen, die Chromechtfärberei noch einmal umzugestalten[1]).

Aber nicht nur auf dem Gebiete der Beizenazofarben gibt es kleinere und größere Überraschungen, auch in andern Unterabteilungen stößt man unerwartet auf neue Dinge. Die Fabrikation der walkechten sauren Farbstoffe wurde durch die sogenannten Polarfarben von *Bernhard Richard (Geigy)* 1912/14 außerordentlich vereinfacht, und seine Esterifizierungsmethode von Hydroxylgruppen in phenolhaltigen Azofarben ist ein kleiner aber interessanter Baustein in dem immer komplizierteren Gebiet der künstlichen Farben.

Wenn man geglaubt hatte, daß durch die Indigosynthese nun das Gebiet der Küpenfarben erschöpft sei, so täuschte man sich vollkommen. Gerade um die Zeit, als der erste Indigo rein in den Handel kam, machte der schon erwähnte *René Bohn* die Entdeckung, daß das β-Amidoanthrachinon bei der Kalischmelze in den prächtigen und unverwüstlichen blauen Küpenfarbstoff Indanthren übergeht, und diese Beobachtung gab

[1]) Schon vorher brachte die Badische Anilin- und Sodafabrik Mischungen von Farbstoffen und Beizen (Cr; Cu) auf den Markt. Erganonfarben.

zu einer intensiven Bearbeitung dieses neuen Gebietes Veranlassung. Es gelang, unter Mitwirkung von *Roland Scholl*, dem hervorragendsten Anthrachinonkenner, eine ganz neue Skala von Küpenfarben zu schaffen, die in bezug auf Lichtechtheit alles in den Schatten stellen, was auf diesem Gebiet bekannt war. Die Eigenschaften eines Indanthren G. C. D., Indanthrenviolett- oder Goldorange sind ohne Übertreibung erstaunlich, indem diese Farbstoffe gegen Licht überhaupt unverwüstlich sind. Aber auch diese Farbstoffe waren bald von neuen Konkurrenten bedroht, als *Robert Emanuel Schmidt* seine Algolfarben herausbrachte, Benzoylderivate verschiedener Amidoanthrachinonkörper, die erlaubten, fast alle Töne des Spektrums nachzuahmen.

Neben diesen chemisch wohldefinierten Individuen gibt es eine wichtige Reihe von Küpenfarbstoffen, die sich von den gewöhnlichen Küpenfarben dadurch auszeichnen, daß sie aus Schwefelnatriumbad direkt auf Baumwolle aufziehen. Der erste Vertreter dieser Produkte, die ohne Ausnahme durch Schwefelschmelze erhalten werden, war das Primulin von *Arthur Green*, welches sich zwar nicht verküpen läßt. Dagegen hat seine Sulfosäure und auch die Base selbst (als Azofarbstoff) direkt ziehende Eigenschaften. Durch Schmelze aller möglichen organischen Stoffe erhielten zuerst *Croissant* und *Bretonnière* den Cachou de Laval, ein lichtechtes, aber sehr schwaches Produkt, das als der erste „Schwefelfarbstoff" angesprochen werden muß, wenn man die Verküpbarkeit mittels Schwefelnatrium als Grundbedingung betrachtet. Viel wichtiger als der Cachou de Laval war die Entdeckung *Vidals*, daß viele Amidooxyphenylderivate durch Schmelzen mit Schwefel in sehr wertvolle schwarze Farbstoffe übergeführt werden. Aber auch dieser französische Erfinder konnte mangels technischer und finanzieller Unterstützung keinen Vorteil aus seiner Erfindung ziehen, sondern die deutschen und die schweizerischen Farbwerke bearbeiteten das vielversprechende Gebiet und vermehrten die Schwefelfarben um die Schwefelblau, -grün, -braun und -gelb, und der Schlußstein dieses Gebäudes war die Entdeckung des chlorechten Hydronblau durch *Haas*. Es ist bekannt, daß die deutschen Farbenfabriken in Würdigung der großen Verdienste *Vidals* diesem bescheidenen und wenig glücklichen Forscher eine Ehrengabe von 100000 Mark überreichen wollten, eine Handlung, die leider durch den Ausbruch des Krieges im letzten Augenblick vereitelt wurde. Jüngsten Datums sind die Bestrebungen, Farbstoffe aufzufinden, welche Celluloseacetatseide anfärben. Die von *Arthur Green* aufgefundenen ω-Methylsulfosäuren von Amidoazokörpern haben die Aufgabe z. T. gelöst (Jonamine 1922), nur muß bemerkt werden, daß viele Amidoazokörper bereits als solche genügend wasserlöslich sind, um den gleichen Zweck zu erfüllen. (Azonine [C.] usw.)

Die weiteren Erfindungen auf dem Gebiete der Farbenchemie sind noch zu neuen Datums, als daß sie richtig gewürdigt werden könnten, und wir müssen ihre Entwicklung abwarten.

Viele Wünsche des Färbers sind erfüllt worden und es ist denkbar, daß glückliche Nachfolger der ersten Pioniere weitere Fortschritte machen werden. Die neuen Farbstoffe sind in vielen Fällen sehr komplizierte Individuen, und Pyrazolone, Indole, Thiazole, von denen sich die ersten Erfinder keinerlei Vorstellung machen konnten, gehören jetzt zum gewohnten Bestande jeder Farbenfabrik. Man versucht, immer neue Substanzen mit besseren Eigenschaften zu verwenden, aber in vielen Fällen sind die erreichten Vorteile so gering, daß sich der Geldaufwand nicht lohnt. Mit der Einführung der haltbaren Küpen oder der komplexen leichtlöslichen Lacke für die Wollechtfärberei dürfte der Weg vorgezeichnet sein, auf dem in der nächsten Zeit die Erfolge zu suchen sind, nämlich möglichste Vereinfachung der Färbemethoden, unter Erzielung größter Echtheiten. Hier ist noch sehr viel Arbeit zu leisten, da die meisten Echtfärbungen eine langwierige Nachbehandlung erfordern. Alizarintöne können allerdings mit dem Naphthol AS in sehr befriedigender Echtheit viel einfacher erzeugt werden, und es ist gut denkbar, daß einst ein Direktfarbstoff oder eine neue Form des Alizarins die Stelle des heutigen unbequemen Alizarinrotes einnehmen wird.

Aber selbst wenn jede Fabrik einen *T. Sandmeyer*, *H. Caro* oder *R. E. Schmidt* als Mitarbeiter hätte, wären Erfolge, wie sie die vergangene Epoche gesehen hat, aus zwei Gründen ausgeschlossen. Erstens gibt es bereits eine große Zahl ausgezeichneter klassischer Farbstoffe, die allen Anforderungen genügen. Die sogenannte Echtheitsbewegung in der Textilchemie richtet sich zum großen Teil auf die Verwendung schon bekannter guter Farbstoffe. Die Engländer sind hier bahnbrechend vorgegangen, indem sie erkannten, daß das Publikum sehr bald die Vorteile echter Farben bemerkt und sich daran gewöhnt, weniger auf den ersten Anblick einer gefärbten Ware abzustellen, sondern vielmehr das Urteil nach der Zeit zu richten. Zweitens ist der Markt der Farben sehr klein und die ganze Jahreserzeugung im Betrage von 500 Millionen schweiz. Frs. = 100 Millionen Dollar im Maximum (1913) besagt mehr als alle Worte, daß eine Industrie, die nicht den 30. Teil des Wertes der Eisenindustrie erreicht, niemals eine ähnliche Bedeutung erlangen kann. Wenn dennoch die Farbenchemie eine viel größere ideelle Bedeutung erlangt hat, als in den nackten Zahlen zu liegen scheint, so müssen Gründe anderer Art vorliegen, damit sich das brennende Interesse großer Kreise auf die „Anilinfarbenindustrie“ konzentriert.

Die Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe setzt bei den verantwortlichen Leitern ein großes Maß von wissenschaftlicher Chemie voraus, und nur solche Werke können auf die Dauer bestehen, welche ununterbrochen wissenschaftlich tätig sind. Daher findet man, daß selbst kleinere Farbenfabriken eine bedeutende Zahl von ausgebildeten Chemikern dauernd angestellt haben, welche alte und neue Probleme fortwährend unter wissenschaftlicher Leitung studieren. Die Farbwerke haben sich mit der

Zeit zu Großbetrieben besonderer Art ausgebildet und man kann sagen, daß sozusagen keine der alten Farbenfabriken sich ausschließlich mit Farbstoffabrikation beschäftigt. Die Produkte, welche neben den Farbstoffen hergestellt werden, sind sehr mannigfaltig und beschlagen das pharmazeutische, photographische, gerberische und Parfümeriegebiet. Die feinen Methoden, welche sich im Laufe der Jahre bei der Herstellung der Farbstoffe herausgebildet haben, können sehr oft ohne Änderung auf diese Gebiete übertragen werden. Ich erinnere nur daran, daß Salizylsäure ebenso wichtig als Farbstoffkomponente wie als Pharmaceuticum geworden ist. Die Ausbeuten können bei genauer Innehaltung der Bedingungen quantitativ werden und die Farbenchemie hat sich oft als die Lehrmeisterin anderer Gebiete erwiesen. Die Industrie der Sprengstoffe ist auf das engste mit der Industrie der „Anilinfarbstoffe" verknüpft, und in den gleichen Apparaten, in denen man Chlorhydrin fabriziert, kann man das furchtbare „Senfgas" herstellen, welches eine traurige Berühmtheit im Kriege erlangt hat.

Die Farbenchemie hat sich im Laufe der Jahre in eine neue chemische Großindustrie umgestaltet und auch diese scheint sich nach und nach zum Teil in eine neue komplizierte anorganische Industrie umzuwandeln. Aus den gleichen Werken, aus denen der erste künstliche Indigo auf den Markt gebracht wurde, kam das synthetische Ammoniak von *F. Haber*, und der Kreis, der bei den anorganischen Großprodukten begonnen hat, scheint sich wieder zu schließen.

Die Chemie der organischen Farbstoffe erweist sich als die Lehrmeisterin für alle feinere technische Chemie und nur unter streng wissenschaftlicher Leitung kann diese komplizierteste Industrie überhaupt bestehen. Sie liefert die Chemiker für Krieg und Frieden, und es ist begreiflich, daß jeder Großstaat versucht, dieses bedeutende und wichtige Arbeitsfeld im eigenen Lande zu erhalten.

Erstes Kapitel.

Allgemeines über die Farbstoffe.

Die Absorption.

Im Jahre 1879 zeigte *W. N. Hartley*, daß sehr viele organische Substanzen, welche uns als farblos erscheinen, im Ultraviolett charakteristische, scharfe Absorptionsbanden im Spektrum aufweisen, und daß besonders ungesättigte Moleküle, wie Naphthalin, Benzol, Anthracen u. a. m. derartige Bandenspektren erkennen lassen.

Später konnte *Coblentz* das gleiche Phänomen für den ultraroten Bereich des Spektrums zeigen, wobei erkannt wurde, daß sozusagen alle Körper deutliche und kennzeichnende Banden jenseits des sichtbaren Rot nachweisen lassen.

Die Physik lehrt, daß die Absorption der Wellen von ca. 0 bis 800 $\mu\mu$ durch die Schwingungen der Elektronen der Atome bewirkt wird, während die Absorption längerer Wellen, von ca. 800 $\mu\mu$ bis 0,06 mm eine Eigenschaft der Atome selbst ist. Das Gebiet der Wellen von 0,06 mm bis zu 3 mm ist sozusagen unbekannt, und von dort beginnen die elektrischen Wellen, die ebenfalls absorbiert werden, aber in chemischer Hinsicht noch sehr wenig erforscht sind.

Wenn ein Körper beim Durchgang des Lichtes einen bestimmten Teil des Spektrums durchläßt, selbstleuchtend wird und eine andere Lichtart emittiert, dann nennt man ihn fluorescierend. Auch die Fluorescenz erstreckt sich über das ganze Spektrum und muß als eine Eigenschaft der Elektronen betrachtet werden. Die Elektronen transformieren einen Teil des einfallenden Lichtes in solches anderer Wellenlänge, und zwar wird nach der Regel von *Stokes* sozusagen immer Licht von längerer Wellenlänge emittiert. Die Emission hört mit der Belichtung nicht sofort auf, sondern dauert nach dem Erlöschen der Induktion noch Bruchteile einer Sekunde fort.

Man hat z. T. sehr geistreiche Theorien über die Fluorescenz und die Absorption aufgestellt, aber es ist nach den heutigen Kenntnissen noch nicht möglich, eine einwandfreie Erklärung zu geben. Die Theorie von *Stark*, welche von mancher Seite als der Wahrheit am nächsten kommend betrachtet wird, nimmt an, daß die Valenzelektronen in absorbierenden

und fluorescierenden Verbindungen gelockert seien, aber es ist nicht möglich, diese Theorie als vollkommen befriedigend zu betrachten.

Absorption und Fluorescenz sind beide elektromagnetischen Ursprunges und können nicht durch chemische Experimente begreiflich gemacht werden.

Sichtbarkeit. Eine Substanz, welche einen Teil des sichtbaren Spektrums absorbiert, erscheint uns farbig. Wir empfinden die zur absorbierten Farbe komplementäre Farbe, d. h. eine, welche mit der absorbierten zusammen gemischt Grau ergibt. Die Empfindlichkeit des menschlichen Auges ist sehr beschränkt und die Sichtbarkeit muß als Sonderfall im Rahmen der ganzen Absorption betrachtet werden. Alle Schwingungen, welche außerhalb eines gewissen Bereiches liegen, müssen durch besondere physikalische Experimente ermittelt werden (Photographie, Bolometrie). Wir erkennen unmittelbar nur Schwingungen zwischen 395 $\mu\mu$ und 810 $\mu\mu$, kürzere Schwingungen nennt man ultraviolett, längere Schwingungen ultrarot.

Wellenlängen	Absorption im Spektrum	Empfindung de
$\mu\mu$ 0—395	ultraviolett	
395	violett	grüngelb
425	indigo	gelb
455	blau	orange
490	blaugrün	rot
510	grün	purpur
530	grüngelb	violett
550	gelb	indigo
590	orange	blau
645	rot	blaugrün
725	purpur	grün
810	infra- oder ultrarot	

(Nach Handwörterbuch der Naturwissenschaften Bd. 1, S. 56.)

Intensität der Absorption. Die Absorptionsfähigkeit verschiedener Körper ist sehr verschieden. Wir nennen einen Körper stark absorbierend, wenn er in starker Verdünnung (Lösung) eine bedeutende selektive Auslöschung eines oder mehrerer Bezirke des Spektrums bewirkt. Wenn ein Körper in doppelter Verdünnung, verglichen mit einem andern Körper, gleich starke Absorption zeigt, dann nennen wir ihn doppelt so stark absorbierend, oder praktisch gesprochen, einen doppelt so starken Farbstoff, wenn die Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums fällt.

Diese Verhältnisse sind weiter hinten etwas näher ausgeführt.

Konstitution und Absorption[1]). Während der Chemiker über die physikalische Ursache der Absorption nichts aussagen kann, interessiert

[1]) Die Gegenüberstellung von Konstitution und Farbe ist ungerechtfertigt, weil nicht die physiologisch empfundene Farbe, sondern die Absorption (s. o.) zur Diskussion steht. Die beste umfassende Zusammen-

ihn anderseits der Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Absorption und der von ihm erkannten chemischen Struktur der Moleküle.

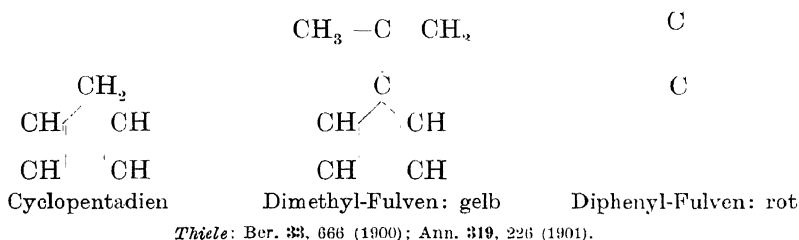
Es wurde einleitend gesagt, daß ungesättigte Verbindungen die Eigenschaft haben, im ultravioletten Teile des Spektrums zu absorbieren, und man hat im Verlaufe zahlreicher Untersuchungen gefunden, daß alle ungesättigten Verbindungen diese Eigenschaft der selektiven Absorption haben.

Durch besondere konstitutive Verhältnisse verschieben sich die unsichtbaren Banden in den Bereich des Sichtbaren und es entstehen mehr oder weniger stark gefärbte Körper.

Die Frage, welche sich dem Chemiker aufdrängt, lautet also:

Ist es möglich, aus den konstitutiven Verhältnissen eine allgemeine Regel für das Auftreten der Farbigkeit abzuleiten?

Durch Häufung ungesättigter Kohlenstoffatome[1]) gelingt es, Kohlenwasserstoffe herzustellen, welche schon im sichtbaren Teile des Spektrums eine starke Absorption zeigen. Derartige Kohlenwasserstoffe sind z. B. die von *Thiele* entdeckten Fulvene, Derivate des farblosen, aber sehr stark im Ultraviolett auslöschenden Cyclopentadiens:

Cyclopentadien — Dimethyl-Fulven: gelb — Diphenyl-Fulven: rot

Thiele: Ber. **33**, 666 (1900); Ann. **319**, 226 (1901).

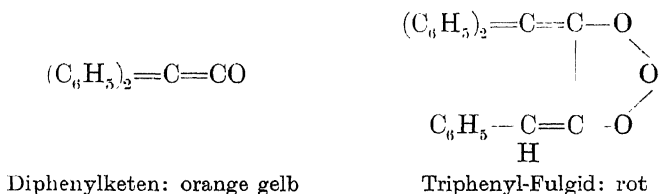
Das Auftreten sichtbarer Absorption ist aber auf diesem Gebiete eine Ausnahme und nicht eine allgemeine Erscheinung.

Sehr viel häufiger sind die Beispiele, von direktfarbigen Substanzen, welche aus drei Elementen zusammengesetzt sind. Die Ketene von *Staudinger* sind meist stark gefärbt, sowie die Phenylfulgide von *Stobbe:*

$(C_6H_5)_2{=}C{=}CO$

Diphenylketen: orange gelb

$(C_6H_5)_2{=}C{-}C{-}O$ / $C_6H_5{-}\underset{H}{C}{=}C{-}O$ (Ring über O)

Triphenyl-Fulgid: rot

Ann. **349**, 333 (1906); **359**, 1 (1908); **380**, 1 (1911).

stellung der Ansichten über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Absorption findet man in der Abhandlung von *J. Martinet*, „Couleur et Constitution Chimique", Sammlung Langevin-Perrin-Urbain, bei *C. Doin*, Paris 1924. Auch die kleine Schrift von *Dr. G. Georgievics*, „Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Farbstoffen" Zürich 1921, bei *Schulthess & Co.* sei empfohlen.

[1]) Über blaue Kohlenwasserstoffe siehe; *Stadler*: Diss. Zürich 1925; *Sherndall*: Am. Soc. **37**, 167, 1537 (1915) sowie *Ruzicka*: Helv. Chim. Acta **6**, 857 (1923); *Roland* und *Kremers*: Am. Soc. **45**, 717 (1923); *Semmler*: Ätherische Öle **3**, 260–267.

Die Fulvene sind zudem lichtempfindlich oder phototrop, d. h. sie verändern ihre Farbe bei der Belichtung, eine Eigenschaft, die auch andere ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen haben.

Ferner bemerkt man, daß auch andere Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff unter gegebenen Umständen sehr starke sichtbare Absorption zeigen können, und zwar zeigt es sich, daß ganz bestimmte Verhältnisse vorliegen müssen, damit sich die Banden in den sichtbaren Bereich verschieben.

Während das Benzophenon uns ganz farblos erscheint, ist sein sehr naher Verwandter, das Fluorenon, gelb gefärbt:

CO CO

Benzophenon Fluorenon: gelb

Das Pyranthron und Isoviolanthron zeigen eine sehr intensive orange und violette Färbung, die, nebenbei bemerkt, sich durch außerordentliche Beständigkeit gegen die meisten chemischen Eingriffe auszeichnet:

CO CO

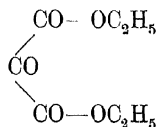
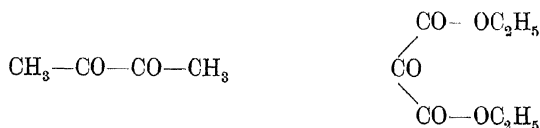
CO CO

Pyranthron oder Indanthrengoldorange G. Isoviolanthron oder Indanthrenviolett R.

Im allgemeinen sind aber die Verbindungen, bestehend nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, schwach gefärbt und auch nicht besonders beständig gegen chemische Einflüsse.

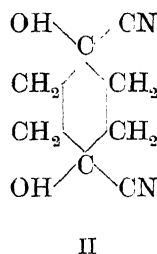
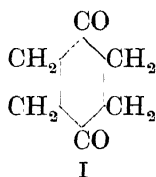
Durch die Einführung mehrerer CO-Gruppen in direkter Verbindung zueinander entstehen oft gelb gefärbte Körper, z. B. das Diacetyl, der Mesoxalsäurediäthylester und andere mehr:

$$CH_3—CO—CO—CH_3$$

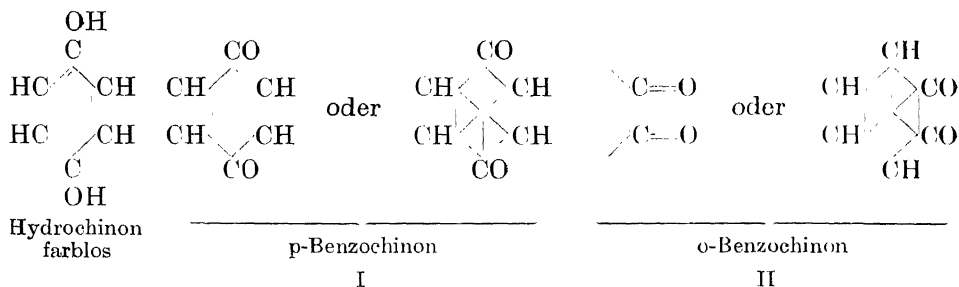
$$CO—OC_2H_5$$
$$CO$$
$$CO—OC_2H_5$$

Diacetyl: gelb Mesoxalsäurediäthylester: grüngelb

Verbindungen, welche zwei CO-Gruppen unmittelbarer Nachbarschaft haben, sind meist gelb gefärbt. Es seien genannt:

Das o-Benzochinon, das Campherchinon, das Phenanthrenchinon, das Acenaphthenchinon und das 1. 2-Naphthochinon. Aber nicht nur in 1. 2-Stellung erzeugen zwei CO-Gruppen eine Absorption im Violetten, sondern auch wenn sie in Ringgebilden auftreten, so daß sie sich in 1. 4-Stellung befinden, jedoch nur dann, wenn sogenannte Chinone vorliegen. Das Hexahydro-1. 4-Diketobenzol

```
                                   OH   CN
                                     \ /
                                      C
          CO                        /   \
     CH2 /  \ CH2               CH2       CH2
     CH2 \  / CH2               CH2       CH2
          CO                        \   /
                                      C
                                     / \
                                   OH   CN
           I                          II
```

Smp. 78,5 gibt mit Blausäure ein Nitril (Cyanhydrin)

ist farblos und absorbiert nur im unsichtbaren Teile des Spektrums. Dagegen zeigen die Chinone ohne Ausnahme deutliche Farbigkeit, weshalb man annimmt, daß sie eine besondere Konstitution haben müssen. Genau wie das Hexahydro-1. 4-di-ketobenzol, ist auch das Hydrochinon und das Brenzchatechin farblos, aber ebenfalls stark im Ultravioletten absorbierend. Man betrachtet die beiden Dioxybenzole als richtige Benzolderivate, mit drei konjugierten Doppelbindungen, oder auch mit zentralen Bindungen, wogegen man dahin neigt, das Benzochinon als Derivat des Tetrahydrobenzols zu betrachten, welchem untenstehende Formel zukommt:

```
   OH
   C            CO                 CO                                      CH
HC   CH      CH    CH           CH    CH            C=O                CH    CO
                        oder                                  oder
HC   CH      CH    CH           CH    CH            C=O                CH    CO
   C            CO                 CO                                      CH
   OH
Hydrochinon
 farblos              p-Benzochinon                          o-Benzochinon
                            I                                      II
```

Man ist geneigt, die Formel I heute für das Chinon als am wahrscheinlichsten anzunehmen, ohne daß es möglich wäre, die zuerst von *Nietzki* unterstützte Formulierung einwandfrei zu belegen. Das chemische Verhalten des Chinons gibt keinen sicheren Beweis für die eine oder die andere Formel.

Willstätter hat beim o-Benzochinon zwei verschiedene Modifikationen beobachtet, eine farbige, der er obige Formel erteilt, und eine farblose, der er die Superoxydformel gibt:

```
  C—O
  |  |
  C—O
```

R. Willstätter: Ber. 37, 4744 und 41, 2580.

In chemischer Hinsicht verhalten sich beide Formen vollkommen gleich und es ist nicht möglich zu sagen, daß die oxydative Wirkung des gelben p-Chinons aus der unter I notierten Form sich erklären lasse.

Die gelbe Farbe tritt nicht nur bei den Chinonen auf, sondern sie ist, wie *Willstätter* gezeigt hat, durch die Lage der Doppelbindungen bedingt, indem das von ihm hergestellte Cyklooctatetraën, ein cyklischer Kohlenwasserstoff, eine starke gelbe Färbung aufweist. In diesem Falle ist es kaum möglich, auf ein Chinon zu schließen, und der Grund der Verschiebung des Absorptionsstreifens muß in der Ungesättigtheit der Substanz gesucht werden:

CH / CH CH / CH CH / CH CH / CH

Cyklooctatetraën — *Willstätter* u. *Heidelberger*, gelbes Öl.

Smp. — 27°

Siehe Ber. 43, 1176 (1910); 44, 3423 (1911); 46, 571 (1913).

Die Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welche direkte, sichtbare Absorption im violetten und blauen Teile des Spektrums haben, sind, wenn auch nicht selten, so doch nicht besonders häufig, und die genannten Typen mit ihren Derivaten stellen die Hauptvertreter dar. Viel zahlreicher sind die Verbindungen, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Stickstoff enthalten, und man kennt eine Unzahl derartiger farbiger, ungesättigter Substanzen.

Die Azogruppe —N=N— ist vor allem dadurch ausgezeichnet, daß sie in allen Fällen beim Eintritt in ein organisches Molekül eine sichtbare Absorption erzeugt, und auch die einfachsten Verbindungen, wie Diazomethan, Azomethan, Azobenzol usw. zeigen mehr oder weniger deutliche gelbe bis orange Färbung:

$CH_2<^{N}_{N}$ — Diazomethan

$CH_3—N=N—CH_3$ — Azomethan

$C_6H_5—N=N—C_6H_5$ — Azobenzol

Genau wie bei der CO-Gruppe können zwei Stickstoffatome, die nicht direkt miteinander verbunden sind, das Auftreten von Farbigkeit erzeugen, und solche Fälle sind sehr zahlreich. Man kennt die farbigen Azine:

N / N

Phenazin hellgelb; rot (in H_2SO_4)

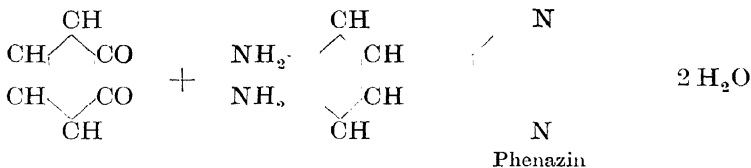
Auch die Hydroazine und deren Derivate zeigen häufig mehr oder weniger starke sichtbare Absorption, z. B.:

CO
NH CO
CO NH
CO

blau

1. 2; 1'. 2'-Dihydro-Anthrachinonylazin (Indanthren).

Die Beispiele ließen sich beliebig vermehren. Man nimmt meist an, daß beim Phenazin wie beim o-Benzochinon eine chinoide Substanz vorliege, eine Annahme, welche deswegen Wahrscheinlichkeit hat, weil derartige Azine aus o-Diaminen und o-Chinonen erhalten werden können:

CH CH CO CH CH CO CH + NH_2 NH_2 CH CH CH CH — N N Phenazin + $2 H_2O$

Friedrich Kehrmann ist durch viele Studien zu dem Schlusse gekommen, daß in der Tat viele Azine o-Chinonderivate sind.

Nicht nur der obenstehende Ring bedingt direkt sichtbare Absorption, sondern auch analog zusammengesetzte Gebilde.

Es seien genannt der Thiazinring:

N
S

der Oxazinring:

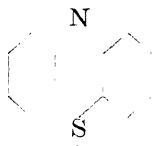
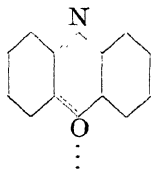
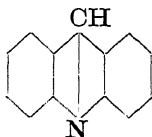
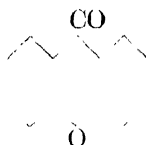
N
O

der Akridinring:

CH
N

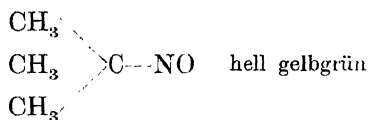
der Pyronring:

CO

O

Alle diese Ringgebilde verursachen eine starke Absorption, welche eine Folge ihrer Ungesättigtheit ist.

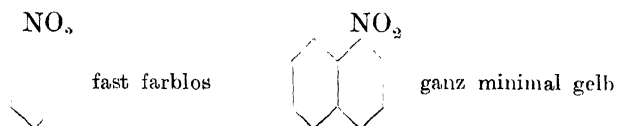
Durch Einführung der Nitroso- und Nitrogruppe in einfache Moleküle entstehen deutlich gefärbte Verbindungen.

Alle Nitrosoverbindungen sind grüngelb bis grün, z. B. das Nitroso-isobutyl:

CH_3
CH_3 >C—NO hell gelbgrün
CH_3

und das Nitrosobenzol:

NO

grasgrün

Durch Oxydation der Nitrosogruppe zur Nitrogruppe entstehen wieder weniger stark absorbierende Substanzen. So ist das Nitrobenzol sozusagen farblos, bei sehr intensiver Absorption im Ultravioletten, und das Nitronaphthalin ist nur sehr wenig hellgelb gefärbt.

Die farbigen Körper, die wir bis jetzt besprochen haben, sind in den meisten Fällen nur gelb gefärbt, und absorbieren nicht besonders intensiv. Eine Ausnahme machen das Violanthren und Pyranthron, welche sehr intensiv gefärbt sind, sowie das Indanthrenblau. Diese Körper enthalten aber neben den stark ungesättigten Benzolkernen noch zwei Carbonylgruppen (resp. Stickstoff) und zudem sind sie von hohem Molekulargewichte.

Die andern Verbindungen müssen als mäßig stark gefärbt bezeichnet werden.

Otto Niklaus Witt hat schon im Jahre 1876 (Ber. IX, 522; XXI, 325) darauf aufmerksam gemacht, daß an sich schwach gefärbte Körper durch den Eintritt weiterer Gruppen bedeutend stärker absorbierend werden, und er hat seine Beobachtungen in eine besondere Farbentheorie zusammengefaßt.

O. N. Witt betrachtet ganz bestimmte Gruppen als die Träger der Absorption und nennt diese Farbenträger oder Chromophore. Durch den Eintritt derartiger Chromophore in ein Molekül verschiedenster Art entsteht eine absorbierende Substanz, welche aber wegen der schwachen Intensität keinen brauchbaren technischen Farbstoff gibt.

O. N. Witt bezeichnete folgende Gruppen als Chromophore:

die Azogruppe:	—N=N—
die CO-Gruppe:	—CO—
die Azomethingruppe:	—CH=N—
die Nitrogruppe:	$—NO_2$
die Nitrosogruppe:	—NO
die Äthylengruppe:	—CH=CH—

und andere mehr.

Aus dem, was früher gesagt wurde, geht hervor, daß diese *Witt*sche Betrachtungsweise den Tatsachen entspricht, denn wir sahen, daß in der Tat besonders die Äthylengruppe eine sehr starke selektive Wirkung ausübt.

O. N. Witt bezeichnet eine Verbindung, welche ein Chromophor enthält, mit Chromogen oder Farberzeuger, und führt des weiteren aus, daß derartige Körper durch den Eintritt weiterer Atomgruppen unter Umständen aus dem schwachfarbigen Zustande in einen solchen intensiver Absorption übergehen können. Ferner macht er darauf aufmerksam, daß der Eintritt derartiger farbverstärkender Gruppen dem Stoffe färberische Eigenschaften verleihe.

Atomgruppierungen, welche eine solche farbverstärkende Wirkung besitzen, nennt *O. N. Witt* Auxochrome (Hilfsfarbenträger), und er versucht nicht, die Wirkung dieser Gruppen irgendwie zu erklären.

Die bisher bekannt gewordenen Tatsachen zeigen, daß die *Witt*schen Anschauungen in ihrem Kerne wohl richtig sind. Obschon es bis heute nicht möglich war, die bemerkenswerte Rolle der Auxochrome befriedigend aufzuklären, darf doch gesagt werden, daß die große Mehrzahl der technisch interessanten Farbstoffe nach dem *Witt*schen Schema: Chromogen + Auxochrom zusammengesetzt ist.

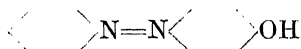
Das *O. N. Witt* im Jahre 1878 zur Verfügung stehende Material war noch sehr dürftig, und so ist es nicht überraschend, daß er in seiner Theorie nicht alle Tatsachen erfassen konnte. Während er nur ganz wenige saure und basische Gruppen, wie die OH-, die NH_2-, die $N(CH_3)_2$-, die $NH—C_6H_5$-Gruppe und ähnliche als Auxochrome ansprach, wissen wir heute, daß es ganz unmöglich ist, alle Erscheinungen auf ein eindeutiges Schema im Sinne *O. N. Witts* zurückzuführen, und in vielen Fällen ist es gar nicht möglich, den Begriff von Chromophor und Auxochrom auseinanderzuhalten. Dieser Befund ist für den Physiker keineswegs überraschend und auch der Chemiker muß sich mit der Tatsache abfinden, daß es un-

möglich ist, alle Erscheinungen auf ein eindeutiges Theorem zurückzuführen.

Dennoch ist es möglich, sehr viele Farbstoffe als im Sinne *O. N. Witts* zusammengesetzt zu betrachten, wobei allerdings der Begriff des Auxochroms stark erweitert werden muß. Alle Azofarbstoffe können als aus Chromogen und Auxochrom zusammengesetzt gelten, wie an folgenden Beispielen gezeigt werden kann.

Azofarbstoffe.

Azobenzol ist schwach gefärbt, Oxyazobenzol ist stark gefärbt:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$$

Chromogen = Azobenzol; Auxochrom = OH;

Amidoazobenzol: Auxochrom = NH_2.

Benzolichtgelb 4 GL:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(COOH)-N_2-C_6H_3(OCH_3)-NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO \\ C_6H_3(COOH)-N_2-C_6H_3(OCH_3)-NH \end{array}$$

Chromophor =

$$\begin{array}{l} C_6H_4(COOH)-N_2-C_6H_4-NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO \\ C_6H_4(COOH)-N_2-C_6H_4-NH \end{array}$$

; Auxochrom = OCH_3

Chrysophenin GOO:

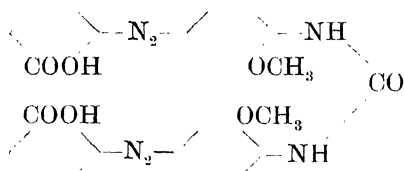
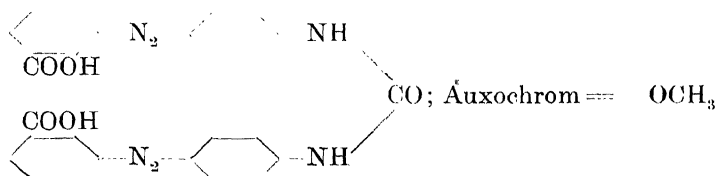
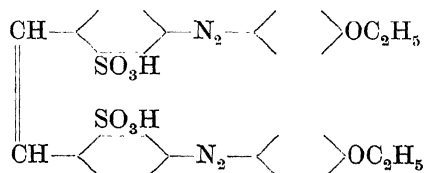
$$\begin{array}{l} CH-C_6H_3(SO_3H)-N_2-C_6H_4-OC_2H_5 \\ \| \\ CH-C_6H_3(SO_3H)-N_2-C_6H_4-OC_2H_5 \end{array}$$

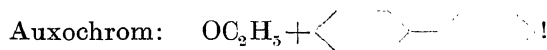
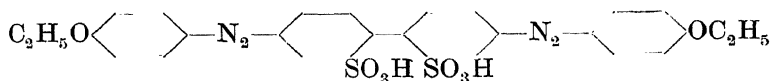
Chromophor: $C_6H_5-N_2-C_6H_5$

Auxochrom: $\begin{array}{c} CH \\ \| \\ CH \end{array} + OC_2H_5$!

Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und Phenetol[1]:

$C_2H_5O\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle-\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle OC_2H_5$

$SO_3H\ SO_3H$

Chromophor: $\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle$

Auxochrom: $OC_2H_5+\langle\quad\rangle-\langle\quad\rangle$!

Bemerkenswerterweise ist nun das Chrysophenin 8mal stärker als der letzterwähnte Azofarbstoff. Daß die OH-Gruppe in diesem Falle nicht nötig ist, um einen Farbstoff zu erzeugen, ist durch *Richard Meyer* festgestellt worden. Er war zuerst der Meinung, daß das Chrysophenin eine OH-Gruppe haben müsse, stellte aber darauf seinen Befund richtig.

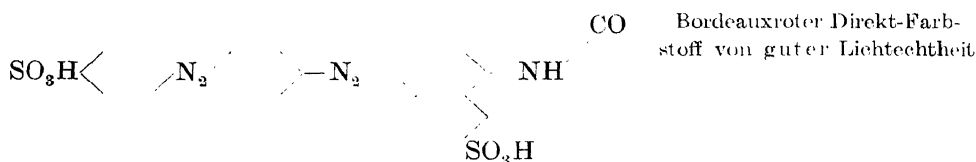
Farbstoffe, welche ganz ähnlich zusammengesetzt sind wie obige Produkte, die aber keine Methoxylgruppen enthalten, sind z. B. Farbstoffe von der Konstitution:

SO_3H

$SO_3H\langle\quad N_2\quad -N_2\quad NH$

CO — Bordeauxroter Direkt-Farbstoff von guter Lichtechtheit

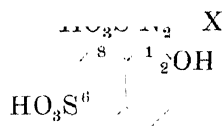
$SO_3H\langle\quad N_2\quad -N_2\quad NH$

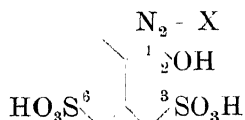
SO_3H

Sie sind schwach absorbierend, können aber auch als wirkliche Farbstoffe betrachtet werden (eigene Beobachtungen). Sie enthalten keine Gruppe, welche nach *O. N. Witt* als Auxochrom angesprochen werden könnte (siehe auch Benzolichtgelb RL.).

Neben der OH-, der NH_2- (und ihren Substitutionsprodukten) und der OCH_3-Gruppe gibt es eine große Zahl von Radikalen, welche eine mehr oder weniger starke Verschiebung der Banden in Azofarbstoffen bewirken. Halogene, Sulfogruppen, die $NH-CO-CH_3$-Gruppe (Acetylamidogruppe), welche nicht befähigt sind einen so starken Effekt auszuüben, daß man sie gemeinhin als Auxochrome bezeichnen könnte, haben dennoch die Eigenschaft, in Farbstoffen, welche Chromogen und Auxochrom erkennen lassen, eine weitgehende Verschiebung der Banden zu verursachen. So zeigt es sich, daß je nach der Stellung der Sulfogruppen in einfachen und auch komplizierten Azofarbstoffen sich die Nuance verschiebt, wenn die Stellung der Sulfogruppe verändert wird.

[1] Diss. *E. Kern*, Zürich [1920].

Farbstoffe der Formel:

$$HO_3S^6 \ldots X, \; {}^8\ldots{}^1{}_2OH$$

sind meist gelber als Farbstoffe der Formel:

$$N_2 - X, \; {}^1{}_2OH, \; HO_3S^6 \ldots {}^3SO_3H$$

Aus diesem Grunde bezeichnet man auch die 2.6.8-Naphtholdisulfosäure als G-Säure, jene der Konstitution 2.3.6 als R-Säure.

Obgleich seit langem bekannt ist, daß die Azofarbstoffe der R-Säure röter sind als jene der G-Säure, sind doch erst in den letzten Jahren systematische Untersuchungen über die Wirkung der Sulfogruppe in Azofarbstoffen gemacht worden. Ich habe zusammen mit *Walter Meuly*[1]) und *Erich Wanner*[2]) an einer großen Zahl (ca. 180) von einfachen Azofarben zeigen können, daß die Sulfogruppe auch ohne Auxochrom im Sinne *O. N. Witts* die Bildung richtiger Azofarbstoffe bewirken kann. So ist z. B. die Azobenzol-mono-Sulfosäure ein schöner lichtechter Wollfarbstoff, der im Vergleich zur Amidoazobenzolmonosulfosäure allerdings ungefähr viermal schwächer ist. Dagegen haftet dieser einfache Farbstoff überraschenderweise sogar fester auf der Wolle als sein Amidoderivat, so daß über die Farbstoffeigenschaft dieser Verbindung keinerlei Zweifel besteht. Dagegen ist das Azobenzol, obschon stark farbig, nicht imstande Wolle aus alkoholischer Lösung anzufärben.

Wir haben ferner gefunden, daß ganz allgemein folgender Satz aufgestellt werden kann:

Durch Einführung einer Sulfogruppe in ein Azofarbstoffmolekül verschiebt sich der Farbton immer um rund 20 $\mu\mu$ nach Blau. Durch Einführung einer weiteren Sulfogruppe verschiebt sich der Farbton nicht mehr um 20 $\mu\mu$, sondern um rund 13 $\mu\mu$ und jede weitere Sulfogruppe verschiebt wieder um einen immer abnehmenden Betrag nach der gleichen Richtung. In bestimmten Fällen kann die Wirkung einer Sulfogruppe größer sein, als die verschiebende Wirkung einer Amidogruppe. Die Stellung der Sulfogruppen hat in allen untersuchten Fällen einen geringeren Einfluß auf die Verschiebung des Farbtones als die Einführung einer neuen Sulfogruppe. Es scheint, daß auch im Anthrachinongebiete ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Die hier aufgestellten Sätze gelten nur für wässerige Lösungen, und in beschränktem Maße auch für alkoholische und essigsaure Lösungen. Der Farbton entspricht in diesen Lösungsmitteln ungefähr demjenigen auf den Textilfasern. Wenn man dagegen Ameisensäure oder gar konzentrierte Schwefelsäure verwendet, ist es unmöglich befriedigende Beziehungen aufzufinden, indem die Verschiebungen sich entweder nicht deutlich bemerkbar machen, oder dann in das Gegenteil verkehrt werden.

Völlig verschieden von dem Einflusse von Sulfogruppen ist jedoch der Einfluß anderer Substituenten. Die Methoxylgruppe, das Chlor, Brom und Jod, sowie oft auch die Methylgruppe verändern die Farbennuance nicht, oder dann nur sehr wenig (oft weniger als zwei Teile des Ostwaldschen Farbenkreises), dagegen verstärken sie die Absorptionskraft vieler Farbstoffe um einen bedeutenden Betrag. Ich habe zusammen mit *Gallup* gefunden, daß z. B. die Einführung der Methoxylgruppe in das Amidoazobenzol dessen Absorptions-

[1]) Helv. Ch. A. [1923], 6. Heft; Diss. Zürich [1923].

[2]) Diss. *E. Wanner*, Zürich [1924]; Z. f. angew. Chem. 38, 513 [1925].

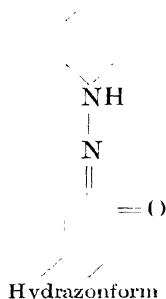
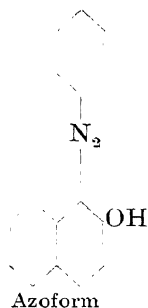
fähigkeit ungefähr vervierfacht, ohne daß damit eine „bathochrome" oder „hypsochrome"[1]) Veränderung deutlich zu erkennen wäre. *Meuly* hat gezeigt, daß die Azobenzolsulfosäure durch die Einführung der Amidogruppe ungefähr viermal kräftiger gelb färbt, ohne Veränderung der Nuance, und wir haben also die Reihe:

Azobenzolsulfosäure = 1
Amidoazobenzolsulfosäure = 4
Amidoazo-o-Anisol = 16[2]).

Irgend eine Erklärung für diese Tatsachen haben wir noch nicht, und auch die *Witt*sche oder die *Hantzsch*sche Theorie geben uns keinerlei Aufklärung über das interessante Verhalten dieser einfachen Farbstoffe.

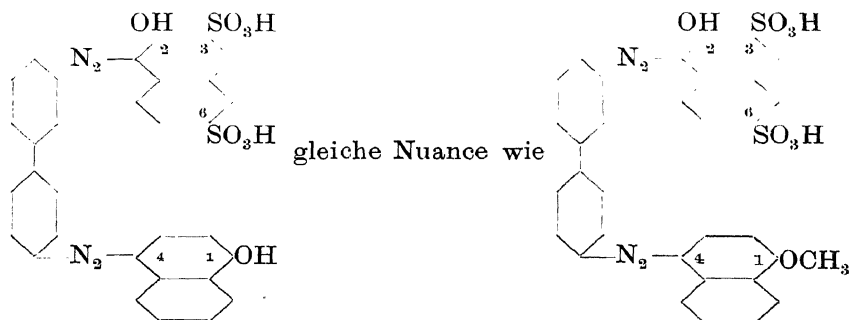
Ähnliche Verhältnisse finden sich bei der CH_3-Gruppe, die die Nuance je nach der Stellung nach rot oder violett verschiebt, und wir werden sehen, daß dieser Effekt nicht nur bei einfachen Farbstoffen deutlich erkennbar ist, sondern auch bei viel komplizierteren Produkten der Carbonium- und Anthrachinonreihe.

Man hat versucht, sich den auxochromen Effekt durch besondere Formelbilder[3]) klarzumachen, und es ist auch der Vermutung Raum gegeben worden, daß z. B. die β-Naphtholfarbstoffe nicht Oxyazofarbstoffe, sondern Hydrazone seien:

Azoform Hydrazonform

Diese Verhältnisse sind unter Azofarbstoffen des nähern erläutert. Hier soll nur bemerkt werden, daß die Hydrazonformel deswegen unwahrscheinlich ist, weil die entsprechenden Farbstoffe aus α-Naphthol, auch wenn sie verestert sind, die gleiche Nuance haben wie die freien Hydroxylkörper, z. B.

OH SO_3H — N_2 — SO_3H — N_2 — OH

gleiche Nuance wie

OH SO_3H — N_2 — SO_3H — N_2 — OCH_3

[1]) Bathochrom = nach blau (Vertiefung); hypsochrom = nach gelb (Aufhellung).
[2]) Diss. *Gallup*, Zürich [1925].
[3]) Z. B. „zersplitterte" Valenzen!! (*Kaufmann*).

Nitrofarbstoffe.

Wir treffen sehr ähnliche Verhältnisse bei den Nitrofarbstoffen, wie bei den Azofarbstoffen.

Es zeigt sich, daß durch die Einführung von einer Hydroxylgruppe in das Nitrobenzol eine Verbindung entsteht, welche schwach gefärbt ist. Durch weitere Nitrierung erhält man ein Dinitro- und schließlich ein Trinitrophenol, welches sich durch starke Färbung auszeichnet. Während das mono-Nitroprodukt noch die Eigenschaft hat, mit Alkalien ein stark farbiges Alkalisalz zu geben, ist das Trinitro-Phenol (2. 4. 6) oder die Pikrinsäure im freien und im Salzzustande gleich gefärbt und ein richtiger kräftiger saurer Farbstoff.

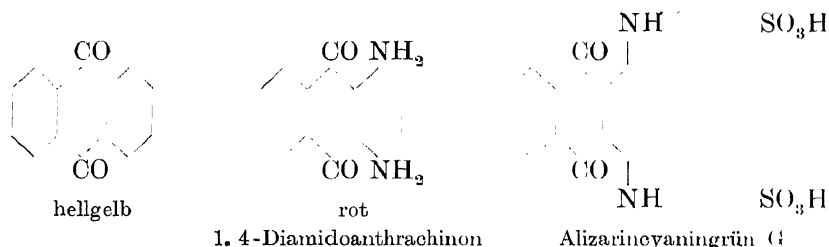
Wir werden die interessante Salzbildung bei den mono-Nitrophenolen später bei der Besprechung der Chinontheorie erwähnen.

Anthracenfarbstoffe.

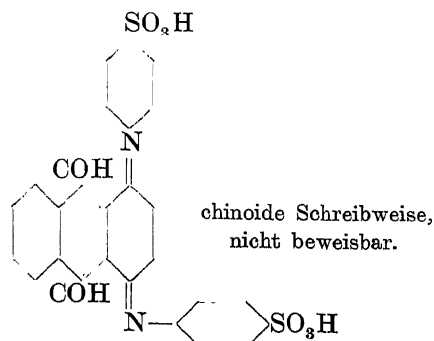
Genau wie bei den Azofarbstoffen und den Nitrofarbstoffen bilden sich aus dem schwachgefärbten Anthrachinon durch Substitution mit Auxochromen unter Umständen richtige und wichtige Farbstoffe. Es sei genannt das Alizarincyaningrün G von *Robert E. Schmidt:*

CO / CO — hellgelb

CO NH_2 / CO NH_2 — rot — 1. 4-Diamidoanthrachinon

NH SO_3H / CO / CO / NH SO_3H — Alizarincyaningrün G

Das Anthrachinon ist sehr schwach gelb gefärbt, das 1. 4-Diamidoanthrachinon stark rot und sein Diphenylderivat stark grün. Man hat vermutet, daß die starke Farbe des Alizarincyaningrün dadurch hervorgerufen werde, daß eine Tautomerie zwischen der orthoständigen CO- und der NH-Gruppe stattfinde, aber wir haben keinerlei experimentelles Material, welches die Annahme stützen könnte.

SO_3H / N / COH ‖ / COH ‖ / N—⟨ ⟩SO_3H

chinoide Schreibweise, nicht beweisbar.

Die Beispiele von Farbstoffen, welche nach dem *Witt*schen Schema zusammengesetzt sind, ließen sich beliebig vermehren. Was nun besonders interessiert, ist die Frage: kann man sich chemisch erklären, weshalb eine derartige Kombination von Chromogen und Auxochrom eine so intensive Absorption hervorruft? Die Antwort lautet in diesen Fällen: nein, und man muß sich mit der allgemeinen Erklärung begnügen, daß das Auxochrom die noch nicht erklärliche Fähigkeit habe, die Elektronen in gewissen Atomen so zu erregen, daß bestimmte Wellenzüge ausgelöscht werden. Während *O. N. Witt* annahm, daß in erster Linie saure und basische Gruppen (OH, NH_2 usw.) auxochrome Fähigkeiten haben, weiß man heute, daß nicht nur diese, sondern auch andere Gruppen, wie die $—OCH_3$, die —CH=CH—, die $O—C_2H_5$-Gruppierung die Fähigkeit haben, „Elektronen zu besonderen Schwingungen anzuregen“, und daß auch häufig mehrere Momente zusammen wirken müssen, damit eine intensive Färbung entsteht (Indanthrenviolett, Indanthrenblau, Pyranthron u. v. a. m.).

Farbstoffe, welche aus schwach gefärbten oder auch farblosen Verbindungen durch Umlagerungen oder Nebenvalenzverbindungen entstehen.

Die bis jetzt besprochenen Fälle geben uns keine sicheren experimentellen Grundlagen, um zu entscheiden, ob das Auftreten der Farbe einer konstitutiven Veränderung im Molekül zuzuschreiben ist. Mit Sicherheit muß diese Frage verneint werden beim Chrysophenin, beim Benzolichtgelb, beim Indanthrenviolett und Indanthrengoldorange. Sehr wenig wahrscheinlich ist sie bei den anderen Farbstoffen, ja man ist versucht zu sagen, daß gerade die Unfähigkeit dieser Farbstoffe in tautomeren Formen aufzutreten ihre technische Brauchbarkeit bedinge.

Ganz anders muß das Auftreten der starken selektiven Absorption bei den nun zu besprechenden Produkten beurteilt werden. Die Eigenschaft des Anthrachinons, bei geeigneter Substitution starkgefärbte Verbindungen zu geben, wurde oben bereits erwähnt. Es zeigt sich, daß noch eine ganze Anzahl analoger Verbindungen befähigt ist, ebenfalls starke selektive Absorption auszuüben, wenn günstige Substituenten eingeführt werden.

Optische Untersuchungen beweisen, daß die Chinone stark im Violett absorbieren, und zwar zeigen sie starke und charakteristische selektive Absorption, welche z. B. graphisch wiedergegeben seien; beim 1.4-Diketocyklohexan, Benzochinon, Naphthochinon und beim Anthrachinon. (Siehe umstehende Abbildungen.)

Alle Chinone zeigen, verglichen mit den Kohlenwasserstoffen, von denen sie sich ableiten, diese charakteristische Absorptionskurve, welche sie von den Stammsubstanzen unterscheidet.

Abb. 1 bis 4 zeigen die Absorptionskurven von 1.4-Diketocyklohexan (1), Benzochinon (2), Naphthochinon (3), Anthrachinon (4). [1])

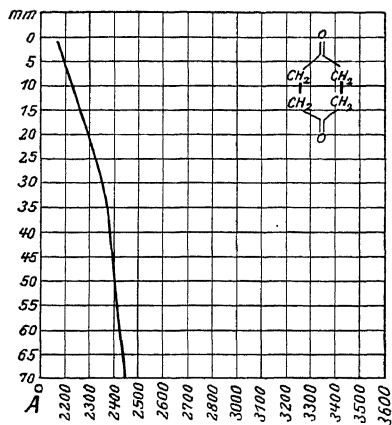



Abb. 1. 1.4-Diketocyklohexan.

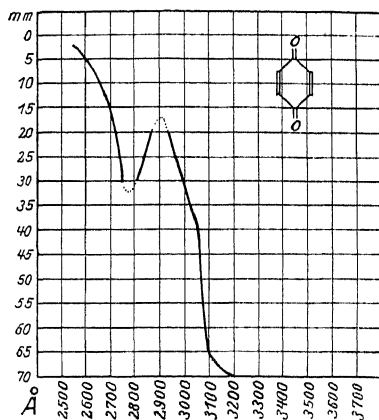



Abb. 2. Benzochinon.

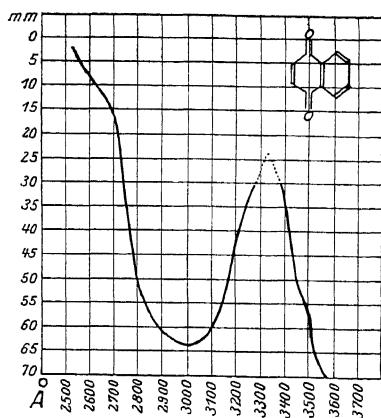



Abb. 3. 1.4-Naphthochinon.

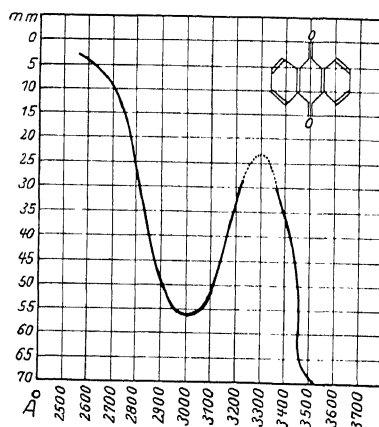
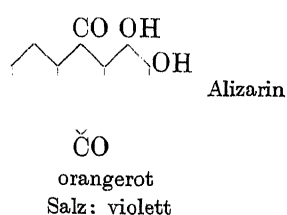
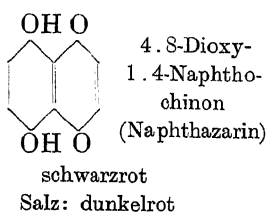
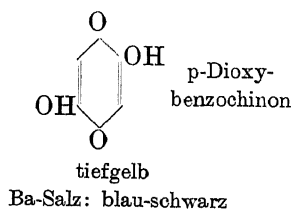



Abb. 4. Anthrachinon.

(Diese Kurven verdanke ich Herrn Prof. *Battegay* in Mülhausen im Elsaß.)

Durch Einführung von auxochromen Gruppen in diese Chinone entstehen bedeutend stärker gefärbte Produkte, wie z. B. die Hydroxy-Chinone:

[1]) Wie derartige Kurven ermittelt werden, ist im Anhang dieses Buches eingehend beschrieben.

welche besonders in fester Form oder auch in der Form ihrer Salze sehr intensiv absorbieren.

Es ist daher verständlich, daß man versucht hat, eine ganze Reihe von Erscheinungen auf diesem Gebiete ebenfalls unter dem Gesichtspunkte der Chinone zu betrachten, und sehr umfangreiches Material ist zusammengetragen worden. Es wäre unmöglich, alle Fälle hier zu erörtern, und es sollen daher nur die wichtigsten Gesichtspunkte berührt werden.

Das Nitrophenol. Wir haben gesehen, daß die Pikrinsäure, d. i. Trinitrophenol in der Form ihrer Salze sozusagen die gleiche Farbe hat wie als freies Phenol, so daß kein Grund vorliegt, diesen Farbstoff außerhalb des *Witt*schen Schemas zu stellen. Ganz anders verhält es sich mit dem mono-Nitrophenol (alle drei Isomeren, nämlich ortho, meta und para, zeigen die gleichen Eigenschaften), welches sehr wenig gefärbt ist. Das para-Produkt ist ganz schwach blaßgelb (farblos?), das ortho-Derivat ist hellgelb und das meta-Derivat sozusagen farblos. Ihre Salze dagegen zeichnen sich durch sehr starke Farbe aus, sie sind tief rot, so daß man annimmt, sie hätten eine andere Konstitution als die freie Säure, mit anderen Worten, sie wären ψ-Säuren. Die Verhältnisse liegen hier gleich wie bei den aliphatischen Nitroparaffinen, welche ja auch als Nitro-Formen und als aci-Formen, oder Nitronsäuren bekannt sind:

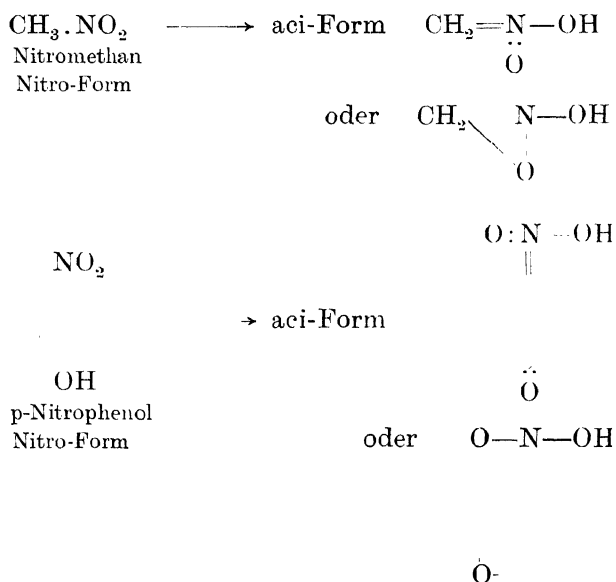
$CH_3.NO_2$ ⟶ aci-Form $CH_2{=}N{-}OH$ (mit $\ddot{O}$ an N)
Nitromethan
Nitro-Form

oder CH_2—N—OH (Ring über O)

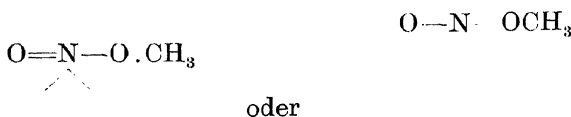
NO_2 → aci-Form O:N—OH

OH
p-Nitrophenol
Nitro-Form

oder O—N—OH

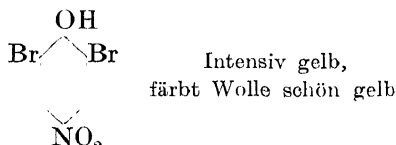
O-

Dank der sorgfältigen Untersuchungen von *Arthur Hantzsch* weiß man, daß diese Analogie nicht nur bloße Vermutung, sondern als Tatsache betrachtet werden muß, denn es ist *Hantzsch* gelungen, den der aci-Form entsprechenden Methylester herzustellen, welcher gleich wie das Salz, geschrieben werden muß:

$$O{=}N{-}O.CH_3 \quad \text{oder} \quad O{-}N\ OCH_3$$

Ö O

Ber. 39; 1073 (1906).

Das Auftreten der intensiven Färbung bei der Salzbildung durch den Übergang der benzeniden in die chinoide Form bei den Nitrophenolen würde vollkommen einwandfrei erwiesen sein, wenn nicht auch das meta-Nitrophenol, bei welchem keine Chinonform denkbar ist, sich genau gleich verhielte. Man kann heute leider noch nicht mit absoluter Sicherheit sagen, ob die von *Hantzsch* angenommene Erklärung (die auch schon früher von *Armstrong* ohne Beweismaterial behauptet wurde) definitiv ist. Festzuhalten ist, daß diese Färbung sehr empfindlich gegen Säure ist und technisch keine brauchbaren Färbungen liefert. Durch den Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Brom im p-Nitrophenol erhält man das stark gelb gefärbte Dibrom-p-Nitrophenol:

OH
Br Br
NO_2

Intensiv gelb, färbt Wolle schön gelb

welches bereits als freie Säure richtige färberische Eigenschaften besitzt und dessen Salze sich ähnlich verhalten wie die Salze des p-Nitrophenols.

Man hat, fußend auf den oben beschriebenen Tatsachen, versucht, eine ganze Reihe von Farbstoffen ebenfalls als chinoid zu betrachten und besonders bei den Carboniumsalzen (Triphenyl- und Diphenylderivaten) ist eine polemische Literatur entstanden, welche vielleicht in der ganzen wissenschaftlichen Literatur ohnegleichen ist.

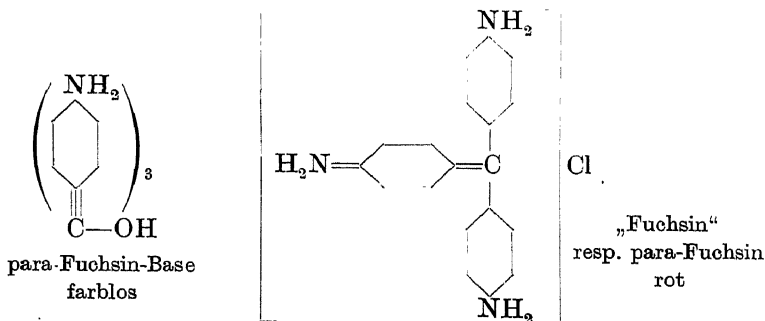
Die Verhältnisse, welche für die Triphenylmethanfarbstoffe in Betracht kommen, sind unter diesem Abschnitte näher beleuchtet, hier soll nur folgendes gesagt werden.

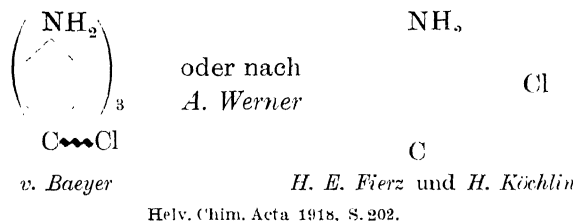
Die farblose Fuchsinbase wird nach *Hantzsch* als Benzolderivat betrachtet, das stark gefärbte Rosanilin als Chinon oder als Chinhydron:

$(NH_2C_6H_4)_3{\equiv}C{-}OH$

para-Fuchsin-Base
farblos

$[H_2N{=}C_6H_4{=}C(C_6H_4NH_2)_2]Cl$

„Fuchsin“
resp. para-Fuchsin
rot

Diese Auffassung deckt sich vollkommen mit der *Hantzsch*schen Auffassung über die Salze des Nitrophenols und wird von diesem Forscher mit optischem Material unterstützt. Sie steht im Widerspruch mit dem Befund von *Baeyer*, welcher findet, daß alle drei Amidogruppen des Rosanilins als gleichwertig betrachtet werden müssen, so daß die alte etwas modifizierte Formel von *Rosenstiel* als ein besserer Ausdruck der auf rein chemischen Wege gefundenen Tatsachen betrachtet werden müßte. Diese Dinge sind weiter hinten im Zusammenhange mit dem Fuchsin erörtert. Nach der *Baeyer*schen Auffassung wäre es nicht das Stickstoffatom, welches die intensive Absorption bedingt, sondern das dreiwertige Kohlenstoffatom, eine Annahme, welche *v. Baeyer* auf viele chemische Tatsachen stützt. Nach der Meinung des Autors ist es heute nicht möglich, sich für die eine oder die andere Formulierung endgültig zu entscheiden, er neigt eher der *v. Baeyer*schen Ansicht zu, weil sie weniger aussagt als die sehr bestimmte Formulierung von *Arthur Hantzsch*. Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob das Fuchsin ein komplexes Chinhydron von obenstehender Formel ist, oder ob das Carboniumradikal als Chromogen genügt, um mit Auxochromen eine selektive Absorption zu bewirken.

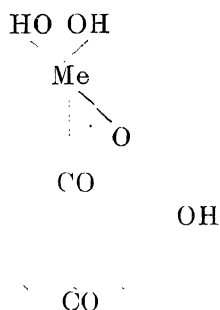
v. Baeyer *H. E. Fierz* und *H. Köchlin*
Helv. Chim. Acta 1918, S. 202.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den verschiedenen heterogenen Ringgebilden vor, welche schon auf S. 33 als Chromogene genannt wurden. Sie alle können entweder als richtige Chinone betrachtet werden, wie es besonders *Friedrich Kehrmann* und seine Mitarbeiter aus großem Material ableiten, oder sie können wie das Fuchsin als Komplex angesprochen werden, wobei die Frage nach der präzisen Formulierung dieses Komplexes noch offen gelassen wird. Es wird jeweils unter den verschiedenen Farbstoffen näher auf diese Dinge eingegangen werden.

Zusammenfassung.

Die *Witt*sche Farbentheorie, ohne den Grund der Absorption irgendwie zu berühren, kann als Richtlinie auf dem Gebiete der Farbstoffe betrachtet werden. Mit geringen Ausnahmen findet man, daß ein absorbierender Körper, das Chromogen, erst dann technisch brauchbare Farbstoffe gibt, wenn noch weitere Gruppen in das Molekül eintreten. Diese Hilfsgruppen oder Auxochrome können von der verschiedensten Art sein, und man kann sagen, daß unter gegebenen Umständen jede Gruppe

einen Effekt bewirken kann. Der Begriff des Auxochroms hat sich also sehr erweitert und nicht nur saure oder basische Gruppen können als Farbverstärker oder -veränderer auftreten.

O. N. Witt hat aber eine Gruppe von Farbstoffen nicht genügend in den Kreis seiner Betrachtungen einbezogen, nämlich die Lacke. Viele Produkte, welche nach der *Witt*schen Theorie aus Chromogen und Auxochrom zusammengesetzt sind, dürfen nicht als eigentliche Farbstoffe angesprochen werden. Besonders die Beizenfarbstoffe bieten derartige Beispiele, und man betrachtet heute die stark farbigen Metalloxydverbindungen des Alizarins, der Chromazofarbstoffe als eigentliche Komplexsalze im Sinne der *Werner*schen Auffassung. *Werner* beschreibt z. B. den stark gefärbten Aluminiumlack des Alizarins, welches schwach gefärbt ist, wie folgt:

HO OH
Me
O
CO
OH
CO

Siehe Ber. **41**, 1062 (1908); **44**, 2653 (1911) und *Georgievics* Handbuch (1924), S. 18 ff. *O. Dimroth*, Ann. **445**, 123 (1925).

Aber eine derartige Formulierung kann nicht durch das Experiment gestützt werden und ist daher nicht bewiesen.

Genau das gleiche kann von den technisch wichtigen Chrom- und Kupferlacken gesagt werden, die sich aus bestimmten Azofarbstoffen und einer ganzen Reihe von andern Farbstoffen ableiten, welche Hydroxylgruppen enthalten. Sie alle sind mit dem Metalloxyd nicht salzartig verbunden, sondern man ist gezwungen anzunehmen, daß das Metallion sich in der inneren Sphäre des Komplexes befinde, weil z. B. Ammoniak das Oxyd nicht ohne weiteres aus dem gelösten Farbstoffe ausfällt. Solche Komplexe sind seit einiger Zeit auf dem Markte, z. B. die Farbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, welche gefunden hat, daß man sozusagen alle Azo-Beizenfarbstoffe als Chrom- oder Kupfersalze erhalten kann, welche leicht löslich sind und das Metall nicht mehr direkt erkennen lassen (Lanasolfarben und Neolanfarben).

Die Vorschläge, wie man derartige Komplexe zu formulieren habe, sind zahlreich, sie haben aber reinen Meinungswert und sollen daher nicht notiert werden.

Ebenso im unklaren ist man, wie man sich das Auftreten der verschiedenfarbigen Salze erklären soll, welche von vielen Forschern eingehend beschrieben worden sind. Das Phänomen wird nach dem Vor-

schlage *v. Baeyers* als Chromoisomerie bezeichnet, und die einwandfreie Formulierung ist noch nicht gelungen, besonders weil *Hantzsch* gezeigt hat, daß gewisse Salze in nicht nur zwei, sondern mehreren verschiedenen Formen auftreten[1]). Auch die Erscheinung verschiedenfarbiger Lösungen der gleichen Substanz gehört in das gleiche Kapitel, nämlich die Solvatochromoisomerie und auch die Variochromie, die Chromotropie und die Pantochromie. Sie alle können vorläufig nicht erklärt werden und spielen auch hier keine Rolle. Diese Verhältnisse haben oft zu unerquicklichen Diskussionen und zu rein persönlichen und wissenschaftlich wertlosen Streitigkeiten geführt[2]).

Einige praktische Eigenschaften der Farbstoffe.

Man teilt die Farbstoffe nach ihrem Chemismus ein und unterscheidet basische und saure Farbstoffe. Daneben gibt es aber noch einige andere Produkte, die weder sauer noch basisch sind, sondern ihrem Verhalten nach als neutral bezeichnet werden müssen. Derartige Substanzen lösen sich weder in Säuren noch in wässerigen Alkalien auf und müssen durch besondere chemische Eingriffe erst in lösliche Form gebracht werden. Hierher gehören die Küpenfarbstoffe, die erst in Form ihrer Reduktionsprodukte als Alkalisalze in Wasser löslich sind, ferner die Schwefelfarben. Eine weitere Klasse bilden jene Farben, welche überhaupt in allen Lösungsmitteln unlöslich sind und daher nur durch Klebemittel appliziert werden können. Man nennt diese Produkte allgemein Pigmentfarben und sie haben für manche Zwecke eine enorme Bedeutung erlangt, wie z. B. für den Druck, zur Herstellung von Ölfarben und viele andere technische Zwecke. Manche der sauren oder basischen Farbstoffe haben als solche gar keinen besondern technischen Wert und erlangen ihre Bedeutung erst dadurch, daß sie sich mit Metalloxyden zu starkgefärbten Komplexen kombinieren lassen. Das wichtigste Beispiel ist das Alizarin, welches als 1.2-Dioxyanthrachinon schwach gefärbt ist und welches zudem sich in Alkalien mit violetter Farbe auflöst. Erst die vollkommen unlöslichen Metallsalze, verbunden mit Fettsäureresten und Kalk, stellen das dar, was man gemeinhin als „Alizarinrot" bezeichnet. Genau das gleiche gilt für die oben erwähnten Chrom- und Kupferlacke der beizenziehenden Azofarben. Sehr merkwürdig ist die Tatsache, daß man diese Chrom- und Kupfer-Komplexsalze in Substanz herstellen kann und daß diese Salze leicht löslich sind. Erst in den letzten Jahren ist man dazu gekommen, von dieser wichtigen technischen Eigenschaft Gebrauch zu machen, und es kommen diese Komplexsalze unter dem Namen Neolan- und Lanasolfarben auf den Markt.

Etwas anderer Art sind die Metallverbindungen der basischen Farbstoffe, wie z. B. des Chrysoidins, der Triphenylmethanfarben und sozusagen

---

[1]) Polychromie siehe *Henrich*: Theorien der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 363 ff.

[2]) Siehe besonders *Henrich*: S. 378 ff.

aller heterocyklischer basischer Farbstoffe. Diese Produkte werden auf Antimonbeize und Gerbstoff gefärbt, nicht weil dadurch ein besonderes Salz entsteht, sondern weil es nur auf diese Weise möglich ist, derartige Farbstoffe befriedigend auf Textilfasern zu fixieren. Dabei entstehen jedenfalls keine Lacke, sondern der basische Farbstoff wird durch die Metall-Gerbstoffverbindung kolloidal niedergeschlagen.

Wie man sich die Färbung, d. h. die Verbindung zwischen Faser und Farbstoff vorzustellen habe, darüber gibt es eine große Literatur, deren Quintessenz dahin geht, daß es nicht möglich sei, eine einheitliche Färbetheorie aufzustellen. Die Lehrbücher über Färberei geben darüber die nötigen Daten (siehe z. B. *Erban-Georgievics'* Färberei usw.).

Was den Farbenchemiker besonders interessiert, ist aber nicht das Warum, sondern das Wie, und einige der wichtigsten Punkte müssen hier berührt werden.

Man teilt die Produkte nach ihren färberischen Eigenschaften ein, wie oben erwähnt, und präzisiert die besondern Eigenschaften der Produkte, indem man ihr Verhalten angibt. Man unterscheidet Farbstoffe, welche gleichmäßig färben, und nennt diese „egalisierende Farbstoffe“. Farbstoffe, welche rasch auf die Faser ziehen und ungleichmäßige Färbungen geben, nennt man „schipprig“ oder unegal färbend. Produkte, welche gegen die Walke echt sind, d. h. jene, die nicht auf andere Faserteile abfärben (abbluten), werden walkecht genannt, und man kennt eine große Zahl von Verbindungen, welche diese wichtige Eigenschaft der Walkechtheit haben. Man kann allgemein sagen, daß walkechte Farbstoffe meist nicht gut egalisieren und daß egalisierende Farbstoffe sozusagen nie walkecht sind, Ausnahmen sind aber bekannt. Farbstoffe, welche gegen kochendes Wasser so beständig sind, daß sie nicht abbluten, nennt man wasserkochecht oder pottingecht, und man kann sagen, daß es keinen sauren oder basischen Farbstoff gibt, der, ohne mit besonderen Mitteln nachbehandelt zu sein, pottingecht ist (Chromazofarben, Lacke). Die Bezeichnungen alkaliecht, säureecht, waschecht, schweißecht, seifenecht, schwefelecht u. a. m. besagen, daß die vorliegenden Farbstoffe gegen die obengenannten Einwirkungen mehr oder weniger indifferent seien. Immer muß man einen Vergleichsfarbstoff heranziehen, da alle derartigen Angaben relativ sind.

Stärke oder Deckkraft der Farbstoffe.

Über diese Verhältnisse ist bis heute sehr wenig Bestimmtes in der Literatur aufzufinden und genauere Untersuchungen wären sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Standpunkte aus willkommen. Der Schreiber dieses Buches hat eine Anzahl von Farbstoffen in dieser Hinsicht etwas näher untersucht. Man findet, daß es nicht angeht, die verschiedenen Produkte ohne weiteres miteinander zu vergleichen, da sie auf den verschiedenen Fasern unter Umständen zweideutige Resultate er-

geben. Auch die Vergleichung der Lösungen in Wasser kann nicht in allen Fällen befriedigen, weil eine Verbindung sich mehr auf der Oberfläche des Färbemateriales, eine andere sich wieder ganz gleichmäßig im zu färbenden Fasergute verteilen kann. Nur die systematische Untersuchung kann einwandfreien Aufschluß über die wahre Deckkraft (Stärke) eines Farbstoffes geben. Dann muß man im Auge behalten, daß eine Nuancenverschiebung unter Umständen eine ganz andere Deckkraft vortäuschen kann und daß ein Farbstoff, welcher „unrein" ist, welcher also verschiedene Absorptionsbanden in komplementären Bezirken aufweist, meist als „stark" angesprochen wird. Farbstoffe, die viel „Schwarz" enthalten, scheinen bei oberflächlicher Betrachtung fast immer stark, während sie bei genauer Untersuchung (besonders beim Überblick) leer und schwach erscheinen.

Ich habe gefunden, daß z. B. reines Fuchsin und reines Echtrot AV auf Wolle und Seide in molekularem Verhältnis gefärbt sozusagen gleiche Deckkraft haben, und auch die wässerigen Lösungen zeigen das gleiche Verhalten. Man kann also sagen, daß Fuchsin und Echtrot AV (Roccellin) ungefähr gleichwertig sind. Genau das Gleiche gilt für die Farbstoffpaare Malachitgrün-Alizarincyaningrün G, wobei das Alizarinderivat etwas, wenn auch unbedeutend trüber erscheint. Auch das Anilinblau und das Alizarinreinblau B sind koloristisch sozusagen identisch, so daß sie bei gleichem Gewichtspreise gleichwertig erscheinen. Es ist also bemerkenswert, daß die Triphenylmethanfarbstoffe und die ganz anders gebauten Anthrachinonderivate sich optisch sehr ähnlich verhalten, wobei die Triphenylmethanfarben meist ein ganz klein wenig reinere Töne ergeben. Diese Überlegenheit der Reinheit ist aber so gering, daß sie z. B. schon nach eintägiger Belichtung im Sommer durch die schlechte Lichtechtheit des Triphenylmethanfarbstoffes vollständig ins Gegenteil verwandelt wird.

Dann findet man die Angabe, daß Rhodamin sehr viel stärker sei als Eosin, nicht richtig, weil sie nur für den Vergleich auf Seide zutrifft. Auf Wolle ist Eosin dem Rhodamin nur wenig unterlegen und als unlöslicher Zinnlack fast ebenbürtig.

Auch bei den Küpenfarben zeigt es sich, daß die Anthrachinonfarbstoffe sich durch sehr gute Deckkraft auszeichnen, wogegen die Indigofarbstoffe ein ganz ungleichmäßiges Verhalten zeigen.

Bei den Azofarbstoffen findet man, daß reine Mono-Azofarbstoffe gleicher Nuance in bezug auf Deckkraft nie sehr weit voneinander liegen, und daß die Disazofarbstoffe, bezogen auf das Molekül, ungefähr $1^1/_2$ mal so stark sind als die Monoazofarbstoffe gleichen Farbtones. Einwandfreie Feststellungen sind bei dem spärlichen Material nicht möglich, und diese Angaben können nicht als abschließend betrachtet werden.

Vergleich der Lösungen und Färbungen einiger Farbstoffe.

Die nachstehenden Angaben sind das Ergebnis von Färbungen, welche auf meine Veranlassung Herr Dr. *Kern* in Thalwil ausgeführt hat. Auch

die Gesellschaft für chemische Industrie hat in liebenswürdiger Weise eine Anzahl von reinen Küpenfarbstoffen sehr genau ausgefärbt. Die zu vergleichenden Produkte wurden durch wiederholtes Auswaschen oder durch Herstellung der freien Basen oder Farbstoffsäuren möglichst gereinigt und ein Aschengehalt jeweils in Berücksichtigung gezogen.

Es ist klar, daß man nur solche Farbstoffe miteinander vergleichen kann, welche nahezu die gleiche Nuance zeigen, weshalb die Möglichkeiten recht beschränkt sind. Immerhin lassen die beobachteten Tatsachen gewisse Schlüsse zu[1].

Rote Farbstoffe sauren Charakters.

Man berücksichtige, daß die verschiedenen Verbindungen ganz verschieden auf Wolle oder Seide ziehen und daß der eine Farbstoff gut auf reine Seide (Cuite) auszieht, während der andere nur auf Zinnphosphat beschwerte Seide färbt, wobei derjenige, welcher auf unbeschwerte Seide auffärbt, sich oft nicht mehr oder nur unvollkommen auf dem chargierten Material fixiert.

Die Färbungen wurden so ausgeführt, daß bei einem Molekulargewicht des Farbstoffes von 200 die Färbung 2% betrug. Bei einem Molekulargewicht von 160 also 1,6% usw.

1. Eosin, Rhodamin, Fuchsin, Echtrot AV, Diaminscharlach B, Säureanthracenrot GW, Antrachinonviolett und Alizarinrubinol R.

Färbematerial unbeschwerte reine Seide. Molekular gefärbt zeigt es sich, daß das Fuchsin etwas aus der Reihe fällt, weil es blauer ist als die andern Farbstoffe und zudem nicht ganz auszieht. Das Analoge gilt in erhöhtem Maße für das Anthrachinonviolett, welches daher nicht verglichen werden soll. Nur so viel sei gesagt, daß die Färbung intensiver und viel blauer ist als alle andern hier genannten Farbstoffe.

Es zeigt sich, daß alle Farbstoffe außer Eosin ziemlich gleich stark sind außer den Diazofarbstoffen Diaminechtrot F und Säureanthracenrot G, welche bedeutend voller erscheinen. Der schwächste Farbstoff ist sicher das Alizarinrubinol, was nicht überraschend ist, weil in diesem Farbstoffe die eine Ketongruppe durch die Pyridongruppe ersetzt ist. Eosin zieht überhaupt nicht recht auf Seide und kann gar nicht verglichen werden.

Die Lösungen dieser Farbstoffe (0,5 g in 100 ccm reinem Wasser) bestätigen diesen rein mechanischen Befund, indem Rhodamin, Eosin, Fuchsin, Ponceau BO, Echtrot AV ziemlich gleich tief gefärbt erscheinen, während das Rubinol schwächer, die Disazofarbstoffe dagegen viel intensiver sind.

---

[1]) Ich verweise noch auf die Dissertation des Herrn *Gallup* (Zürich 1925), wo verschiedene Farbstoffe und Azokörper eingehend auf ihre Färbekraft untersucht wurden [siehe auch die Bemerkung bei dem Benzolichtgelb unter diesem Kapitel (Azofarbstoffe aus Harnstoffen)]. Die Deckkraft kann größer erscheinen, weil ein Vergleichsprodukt eine etwas andere (rötere) Nuance als das andere aufweist, dagegen sind viele Fälle bekannt, wo durch die Einführung neuer Gruppen (OCH_3, CH_3, OC_2H_5 usw.) der Farbton unverändert bleibt, dagegen die Intensität der Absorption enorm zunimmt. Ich verweise in dieser Beziehung auf das unter diesem Kapitel Gesagte.

Ausgenommen also das Alizarinrubinol, sind summarisch betrachtet alle untersuchten Farbstoffe, bezogen auf ein Chromophor, sehr gleichwertig in ihrer Deckkraft.

Auf Wolle findet man, daß die gleichen Verhältnisse obwalten, nur ist es schwer, das Fuchsin zu beurteilen, weil es ganz ungenügend auf Wolle aufzieht. Sicher scheint, daß das Fuchsin nicht außerordentlich kräftig färbt, wie oft angenommen wird (siehe auch unter Rhodamin die Bemerkung über die Stärke des Eosins).

Blaue Farbstoffe. Verglichen wurden folgende Farbstoffe: Anilinblau (Methylblau), Alizarinsaphirol SE, Alizarinreinblau B und Sulfonsäureblau R.

Alizarinsaphirol zieht nicht recht auf Seide und kann nur in Lösung und auf Wolle verglichen werden.

Der Befund lautet wieder, daß alle blauen verglichenen Farbstoffe, auf ein Molekül berechnet, ungefähr gleich stark erscheinen, und zwar ist das Alizarinsaphirol und das Alizarinreinblau sicher mindestens so kräftig als das Triphenylmethanderivat.

Grüne Farbstoffe. Verglichen wurden folgende Produkte: Malachitgrün, Brillantgrün und Alizarincyaningrün G.

Auf Seide zieht nur das Brillantgrün einigermaßen befriedigend aus, auf Wolle nur das Alizarincyaningrün G. Daher erscheint das Anthrachinonderivat auf Wolle viel stärker, auf Seide etwas unterlegen. Die Lösungen dagegen sind in 0,5 $^0/_0$iger Konzentration so gleichartig, daß es sozusagen unmöglich ist zu entscheiden, welcher Farbstoff stärker ist. Nach meinem Urteil wäre das Alizarincyaningrün etwas voller und eine Spur grüner als das Brillantgrün, aber derartige Begutachtungen sind zu sehr vom Beobachter abhängig, als daß man darauf viel Wert legen könnte. Interessant ist, daß das Alizarinsaphirol, das Alizarinreinblau und das Alizarincyaningrün G den Triphenylmethanfarbstoffen in bezug auf Intensität in keiner Weise nachstehen, und daß nur das Alizarinrubinol bedeutend schwächer erscheint, vermutlich weil es nur eine Ketongruppe enthält, also chemisch nicht als richtiger Anthrachinonfarbstoff betrachtet werden kann. Man wäre geneigt zu sagen, daß in bezug auf Deckkraft die Konfiguration $(\text{Aryl-amido})_3 \ldots \text{Cl}$ der Konfiguration Anthrachinon-Diamido-Aryl ungefähr gleichwertig ist. Bestimmte Gesetze von derartigen vereinzelten Beobachtungen abzuleiten, wäre aber m. E. sehr unvorsichtig.

Orange Farbstoffe. Es wurden verglichen das Orange II und das Benzoorange auf unbeschwerter Seide. Das Benzoorange, bezogen auf das Molekül, erscheint ziemlich genau doppelt so stark wie das Orange II. Man ist geneigt zu sagen, daß eine Azogruppe eine ganz bestimmte Deckkraft habe und daß demnach der Disazofarbstoff (Benzoorange) auch doppelt so stark sein müsse.

Gelbe Farbstoffe. Verglichen wurde Echtgelb (Amidoazobenzoldisulfosäure), Echtlichtgelb (s. d.) und Chrysophenin. Echtlichtgelb und Echtgelb sind sozusagen gleich stark (auf Wolle), dagegen ist das Chrysophenin ungefähr dreimal so stark und nimmt, wie bekannt, eine Sonderstellung unter den Azofarbstoffen ein. Es ist etwas stärker als das Benzolichtgelb RL (s. d.), und es ist unmöglich zu entscheiden, ob die —CH=CH—-Gruppe die Ursache der bedeutenden Deckkraft ist, denn das Benzolichtgelb würde seiner Konstitution nach nicht auf eine bedeutende Intensität schließen lassen.

Küpenfarbstoffe. Hier ist die Vergleichung sehr schwer, weil es nicht leicht ist, gleichmäßig ausgezogene Färbungen zu erhalten. Immerhin stimmen die Versuche von Dr. *Kern* und der Gesellschaft für chemische Industrie so genau überein, daß die Resultate der Vollständigkeit halber wiedergegeben werden sollen.

Blaue Küpenfarben auf Baumwolle. Cibablau 2 B, Indanthrenblau GCD und RS sind praktisch gleich stark. Indigo zieht ungenügend, so daß er nicht in Betracht kommt. Am besten zieht Cibablau 2 B aus, eine Eigenschaft, die sich besonders auf Wolle, dem unbromierten Indigo gegenüber bemerkbar macht. Hydronblau R und G sind trüber und schwächer als die obenerwähnten Blau und kommen nur für gedeckte Marineblau in Frage.

Violette Küpenfarben. Die Indigofarbstoffe sind gegenüber den Anthrachinonfarben sehr schwach, ca. 1:3, oder noch schwächer.

Indanthrenviolett 2 R extra und Algolbrillantviolett 2 B sind ungefähr gleichwertig, aber das Indanthrenviolett zieht besser aus.

Cibaviolett B[1]) kann wegen der schwachen Baumwollfärbungen gar nicht mit den Anthrachinonfarben in Konkurrenz treten.

Noch deutlicher zeigt sich die Unmöglichkeit, sehr trübe Farbstoffe in den Kreis der Beobachtungen zu bringen am Indanthrendunkelblau, welches als 1⁰/₀ige Färbung ganz leer und schwach erscheint. Es muß zu den „Schwarz" gerechnet werden, welche nur bei tiefen Tönen ihre Qualitäten zeigen.

Grüne Küpenfarben. Auch hier zeigt sich die Überlegenheit des Anthrachinonfarbstoffes über den indigoiden Typus, indem Algolgrün B bedeutend voller und auch reiner als Helindongrün G (Cibagrün G) erscheint.

Rote Küpenfarben. Cibarot R, Cibarot G, Cibarosa B und Cibarosa BG erscheinen gleichwertig. Dagegen findet man wieder, daß die Indanthrenfarben wie Algolrot B, Indanthrenrot R sowie auch das Helindonechtscharlach (= Cibascharlach) viel kräftiger decken.

Gelbe Küpenfarben. Anthraflavon GC und Algolgelb R sind beide

[1]) Cibaviolett B ist, wie bekannt, abnorm schwach und fällt aus der Reihe.

sehr kräftig, können aber wegen der bedeutenden Nuancendifferenz kaum verglichen werden. Algolgelb 3 G ist dagegen außerordentlich schwach.

Es ist nach dem Gesagten ohne weiteres klar, daß es verfrüht wäre, eine bestimmte Theorie über die Deckkraft der verschiedenen Farbstoffe aufzustellen. Immerhin scheint es bemerkenswert, daß die Triphenylmethanfarben in bezug auf das, was der Laie mit „Stärke" bezeichnet, gar keine Sonderstellung gegenüber andern Farbstoffen einnehmen. Bei den Küpenfarben fällt sofort auf, daß der Indigo und seine Verwandten recht schwach sind im Gegensatz zu vielen Anthrachinonfarben, aber es ist nicht möglich, hierfür einen tieferen Grund zu erkennen.

Besonderes Verhalten sonst gleichartiger Farbstoffe.

Man macht oft die Beobachtung, daß gewisse Farbstoffe in der Praxis Vorteile gegenüber andern bieten, welche fast die gleiche Konstitution aufweisen. Unterschiede in den Stärkeverhältnissen treten sehr oft dadurch auf, daß, obschon optisch zwei Farbstoffe sozusagen identisch sind, sich doch der eine infolge seiner verschiedenen Löslichkeit als vorteilhafter erweist. Bekannte Fälle sind z. B. der Monoazofarbstoff Alizaringelb von *Nietzki*, hergestellt aus Salicylsäure und m-Nitranilin einerseits und der Homologe aus o-Kresotinsäure. Man findet, daß das Produkt aus o-Kresotinsäure ca. 30% kräftiger auf Wolle ausfärbt, lediglich weil sich der Farbstoff infolge der geringeren Löslichkeit mehr auf der Oberfläche der Wolle konzentriert. Bei der Verwendung als Chromdruckfarbstoff findet man im Gegenteil, daß das Salicylsäureprodukt vorteilhafter ist. Genau das gleiche gilt für viele Diazofarbstoffe aus H-Säure und S-Säure. Die S-Säurefarben sind oft scheinbar stärker, weil sie vermöge der geringeren Löslichkeit nur oberflächlich haften. Ja der scheinbare Vorteil an Stärke macht sich sogar beim Farbstoffpulver bemerkbar, indem das befeuchtete Pulver beim S-Säurefarbstoff leicht bronziert, eine Eigenschaft, die den Farbstoff z. B. in Indien und China sehr beliebt macht. (Siehe auch beim Anilinblau unter bronzieren.) Die Beispiele ließen sich natürlich vermehren, aber alle Fälle aufzuzählen hätte keinen Wert.

Über die Lichtechtheit der Farbstoffe.

Über die Lichtechtheit der verschiedenen Farbstoffe ist schon sehr viel bekannt geworden, ohne daß man bis dahin einwandfreie Daten erhalten hätte. Es ist bis heute nur möglich gewesen, relative Echtheiten zu erkennen.

Unter einem echten Farbstoff versteht man einen solchen, der in mäßig starker Färbung dem Sonnenlichte während mehrerer Wochen ausgesetzt keine Veränderung erkennen läßt. Derartige wirklich lichtbeständige Farbstoffe sind ziemlich selten, und es seien folgende sehr lichtechte Produkte genannt.

Keine Veränderung in 2%iger Färbung nach zweimonatlicher Belichtung im Juli (unter dem 45. Breitengrade) zeigen:

Alizarin, Anthracenbraun, die Alizarinfarbstoffe saurer Art, wie Alizarinsaphirol, Rubinol, Reinblau, Direktblau, Cyaningrün, Violett, Irisol und Astrol[1]). Ebenfalls sehr echt ist Indanthren, das überhaupt unverwüstlich ist; dann Violanthren, Flavanthren, Hydronblau. Von diesen Farbstoffen scheint mir nur das Alizarinastrol in $^1/_2\,^0/_0$iger Färbung eine Spur gelitten zu haben.

Diese Farbstoffe sind nun aber nicht auf allen Fasern gleich lichtecht, sondern man findet, daß die sauren Alizarinfarben auf mit Zinnphosphat beschwerter Seide lange nicht so lichtecht erscheinen, und eine Erklärung für dieses Verhalten steht aus. Ebenso ist beispielsweise das Flavanthren, bevor es kochend geseift ist, ziemlich lichtunecht, und auch die Indanthrenbordeaux zeigen ein analoges Verhalten.

Bedeutend weniger lichtecht ist der Indigo auf Baumwolle in heller Färbung, obschon er auch noch zu den echten Farbstoffen gerechnet werden muß. Der Indigo verdankt seine überragende Stellung seiner für fast alle Fälle „genügenden" Lichtechtheit und der schönen „Blume" (Überschein), der von keinem Farbstoff übertroffen wird, nicht einmal vom reinen Eriochromazurol B (s. d.). Dazu kommt, daß der Indigo beim Gebrauche der Textilwaren nie schäbig, sondern höchstens heller wird, eine Eigenschaft, die ihn weit über die blauen Schwefelfarben stellt. In bezug auf die Echtheiten des Indigos und seiner Konkurrenten kann man in dem gleichnamigen sehr interessanten Werke von *Felsen* die näheren Verhältnisse studieren.

Ziemlich gute Lichtechtheit weisen die Azofarbstoffe auf, welche eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe haben. Z. B. Echtgelb von *Bayer*, Xylengelb (s. d.), Echtflavin, Guineaechtrot, ferner die Polyazofarbstoffe vom Typus des Benzolichtrot, Benzolichtblau, Benzolichtgelb, und bemerkenswerterweise auch das Violamin B, welches ein richtiger Rhodaminfarbstoff ist. Dieses überraschende Verhalten ist verwirrend und vorläufig ganz unerklärlich.

Sehr unecht ist das Rhodamin und seine Analogen, denn es zeigt schon nach wenigen Tagen ein starkes Abschießen der Färbung. Noch viel unechter ist das Fuchsin, Malachitgrün, Methylviolett, Anilinblau u. v. a. m., sowie das Thiazolgelb, welche schon nach wenigen Stunden beinahe ganz zerstört werden. Alle diese Farbstoffe werden ungeachtet der sehr verschiedenen Echtheiten regelmäßig verwendet, obschon die moderne Echtheitsbewegung nach und nach die unechten Farbstoffe immer mehr zurückdrängt.

Wir haben bis heute gar keine Anhaltspunkte über die inneren Gründe, welche die Widerstandsfähigkeit der Farbstoffe gegen das Licht bedingen. Man kann vermuten, daß Oxydationen eine wichtige Rolle spielen, weil chlorechte Farbstoffe meist auch befriedigend lichtecht sind. Allgemeine Schlüsse kann man nicht aus diesem Verhalten ziehen, weil sehr viele

[1]) Siehe die Bemerkung über Alizarinastrol bei den Anthrachinonfarbstoffen.

außerordentlich echte Farbstoffe, z. B. viele Schwefelfarbstoffe, gegen Chlor und Hypochlorit nicht beständig sind.

Manche Azofarbstoffe zeigen auch je nach der Form, in welcher sie untersucht werden, ein ganz verschiedenes Verhalten. Sie können als Textilfarbstoffe ganz unbrauchbar sein, dagegen in der Form ihrer Niederschläge auf Bariumsulfat eine bemerkenswerte Echtheit zeigen. Als Beispiele seien das unechte Columbiaschwarz FF und der Azofarbstoff aus Anthranilsäure und R-Säure (s. d.) genannt, welche beide auf ein sogenanntes Substrat niedergeschlagen sich durch gute Lichtechtheit auszeichnen. Man hat sogar vorgeschlagen, den Barium-Calciumlack des Columbiaschwarz FF an Stelle von Druckerschwärze zu verwenden, weil dadurch Altpapier erhalten würde, welches sich ohne weiteres weißbleichen ließe. Diese glänzende Idee ist an der Größe des Zieles gescheitert.

Wie wenig man bis heute über die Ursachen der Lichtechtheit aufgeklärt ist, zeigen gewisse Tatsachen, welche dem Techniker bekannt sind. Sehr unechte Beizenfärbungen, welche mit Tannin und Brechweinstein erhalten werden, sind gegen Belichtung sehr viel beständiger, wenn sie mit Glucose und Kupfersulfat in alkalischer Lösung nachbehandelt werden (Chrosozonfärbungen von *Großmann-Geigy*). Andere Farbstoffe sind je nach dem Substrat, auf welchem sie niedergeschlagen werden, mehr oder weniger echt. So ist das sehr unechte Malachitgrün, oder das Brillantgrün, mit sogenannter „Grünerde" gemischt von ausgezeichneter Lichtechtheit, und das sonst ganz unechte Naphtholgelb S zeigt auf der „Weißerde" ebenfalls hervorragende Eigenschaften. (Grün- und Weißerde sind beides Verwitterungsprodukte des Feldspates (Orthoklas)). Die „Grünerde" von Butzbach (Deutschland) gilt als die beste ihrer Art, während die Weißerde von Karawinkel besonders geschätzt wird. Irgendwelche Gründe für die gute Wirkung dieser Erden können nicht angegeben werden.

Die Tatsache, daß unter ganz bestimmten Bedingungen an sich ungeeignete Farbstoffe oder farbige Verbindungen sehr lichtechte und auch sonst widerstandsfähige Färbungen ergeben, hat in den letzten Jahren Herr Dr. *Hans G. Grimm* in München eingehend studiert. Er findet, daß durch Einlagerung an sich unechter farbiger Verbindungen in ein gegebenes Krystallgitter diese jeder chemischen Einwirkung entzogen werden können. Ein besonders interessantes Beispiel findet man in seiner Patentanmeldung vom 5. Mai 1923 (G. 59047 (IV/12)), in welcher gezeigt wird, daß die Mischkrystalle von Baryumsulfat und Natriumpermanganat so sehr „stabilisiert" werden, daß sogar schweflige Säure ohne jeden Einfluß auf das Permanganat ist. Das erhaltene Pigment ist licht-, säure- und laugenecht und eignet sich für alle Zwecke der Mineralfarben. In dieser Patentanmeldung werden auch die topischen Parameter verglichen und diskutiert.

Dann sind die Doppelverbindungen der meisten Triphenylmethanfarbstoffe mit Phosphorwolframsäure durch bemerkenswerte Lichtechtheit

ausgezeichnet. Sie werden als Fanalfarben[1]) von der B. A. S. F. in den Handel gebracht. Daß der Zusatz von Wolframsäure zu Wollfarbstoffen die damit gefärbte Wolle gegen Mottenfraß schützt, sei hier ebenfalls erwähnt. (Eulanfarben von *Bayer* in Leverkusen.) Es ist jedoch nicht möglich, ohne weiteres aus der Lichtechtheit von sogenannten Lacken auf die Verwendbarkeit der darin enthaltenen Farbstoffe in der Textilchemie zu schließen. Litholrot ist unbrauchbar für Wolle, ebenso das Pigmentscharlach.

Neben der Lichtechtheit interessiert den Koloristen auch die Waschechtheit, die Walkechtheit, die Säure- und Alkaliechtheit. Ferner die Widerstandsfähigkeit gegen Hypochlorite, Reiben, Bügeln. Siehe z. B. *Gnehm-v. Muralt*: Taschenbuch für die Färberei. Berlin: Julius Springer 1925.

Lebensmittelfärberei.

Viele künstliche Farbstoffe sind heute an Stelle der Naturprodukte zum Färben von Lebensmitteln amtlich zugelassen. Dimethylamino-Azobenzol, Naphtholgelb S, Amidoazobenzol dienen zum Färben von Margarine. Verschiedene Säuregrün werden zum Färben von Eis und Getränken verwendet, oft in Mischung mit Säureviolett (Traubenblau!). Die Furcht vor Vergiftungen ist unbegründet, weil die benötigten Mengen so gering sind, daß die Farbstoffe völlig harmlos bleiben. Auch die Spuren Arsenik, die unter Umständen nachgewiesen werden können, sind vollständig ungefährlich, weil man bedeutend mehr Arsenik genießen kann als z. B. in einem Kilo Farbstoff für zulässig gilt. Die Zeit wird mit veralteten Verordnungen aufräumen. Sachlich ist zu bemerken, daß heute jeder beliebige technische Farbstoff unbedenklich zum Färben irgendeines Nahrungsmittels verwendet werden könnte, und die strengen Gesetze sollen lediglich vor Mißbrauch schützen. Die einzelnen Farbstoffgruppen scheinen in bezug auf Giftigkeit nicht sehr verschieden zu sein, und es fehlen noch systematische Versuche über die toxischen Eigenschaften. Nicht nur die Menge des Farbstoffes, sondern auch die Art der Anwendung spielt natürlich eine große Rolle.

Im allgemeinen werden bestimmte Konzentrationen und ein maximaler Aschengehalt vorgeschrieben (Certified Colours der U. S. A., die meist aus verdünntem Alkohol umgelöst werden, in dem das Kochsalz und Glaubersalz bedeutend schwerer löslich ist als der reine Farbstoff). Ob z. B. die Kombination: Naphthionsäure→R-Salz giftiger sei als die Cochenille, deren Darstellungsart äußerst unappetitlich genannt werden muß, darf fraglich erscheinen, und es sind meines Wissens gar nie Versuche angestellt worden, diese Fragen einwandfrei zu beantworten. Viel spielt hier das Vorurteil und die Bequemlichkeit eine Rolle. Über die Giftigkeit der Azofarbstoffe siehe daselbst.

[1]) S. auch D.P.A.B. 117420 [1924] ausgelegt 22. IV. 1926 Phosphor-Molypdän-Farbstoff-Niederschläge.

Die künstlichen Farbstoffe, welche in den Vereinigten Staaten von Nordamerika zum Färben von Lebensmitteln zugelassen sind, werden an ihrem Orte jeweils erwähnt. Eine vollständige Zusammenstellung ist vielleicht erwünscht. Es sind zum Färben von Lebensmitteln ohne tieferen Grund, willkürlich eine kleine Anzahl von Farbstoffen ausgewählt worden, die nachstehend aufgezählt sind:

1. Naphtholgelb S, ist bitter u. wird nur wenig verwendet.
2. Tartrazin (s. d.).
3. Gelb AB (Anilin gekuppelt mit β-Naphthylamin) — fettlöslich.
4. Gelb OB (o-Toluidin gekuppelt mit β-Naphthylamin) — fettlöslich.
5. Orange I (Sulfanilsäure gekuppelt mit α-Naphthol.
6. Amaranth (s. d.).
7. Ponceau 3R. (s. d.).
8. Erythrosin (Tetrajodfluoresceïn, s. d.) — Gegen Säuren unbeständig; Dient z. Färben v. Zuckerwaren.
9. Guineagrün B. (s. d.) — sind in Lösung unbeständig.
10. Lichtgrün SF. gelblich (s. d.) — sind in Lösung unbeständig.
11. Indigosulfosäure (Indigocarmin, s. d.).

Diese Farbstoffe werden als „Certified Food Colours" in den Vereinigten Staaten von Nordamerika in fast unglaublichen Mengen verwendet. Man braucht sie in erster Linie zum Färben der „Drinks und Ices", welche in Amerika sozusagen Lebensmittel geworden sind. Interessenten sei die in jeder Hinsicht für europäische Verhältnisse bemerkenswerte Broschüre der großen Firma *Warner-Jenkinson MFG Co.* Ice Cream. Carbonated Beverages in St. Louis empfohlen. Preis 2 Dollar. Selbstverlag der Firma 1924.

Einteilung der künstlichen organischen Farbstoffe.

Rudolf Nietzki war es, welcher wohl zuerst die künstlichen Farbstoffe nach einem bestimmten System eingeteilt hat und sein Vorgehen dient als Grundlage aller modernen Lehrbücher über dieses Thema.

In diesem Buche sollen die färberischen Eigenschaften keinen Einfluß auf die Anordnung des Stoffes ausüben, und ich habe versucht, mich ausschließlich von chemischen Grundsätzen leiten zu lassen. Daher sind die Derivate des Anthrachinons, seien es Beizenfarbstoffe, oder saure, oder Küpenfarbstoffe, in ein einziges Kapitel zusammengefaßt, wogegen z. B. die Gruppe des Indigos als gesondertes Gebiet betrachtet wird.

Die ausführliche Inhaltsübersicht am Anfange des Werkes gibt jeden wünschbaren Aufschluß über die Reihenfolge und die Art der Behandlung der Materie. Hier sei nur soviel bemerkt, daß die ausgezeichnete Einteilung nach Chromophoren, wie sie z. B. in dem kleinen Lehrbuch von *Nietzki* angewandt wurde (siehe z. B. Chemie der organischen Farbstoffe von Dr. *Rudolf Nietzki*. Berlin: Julius Springer 1901) zum großen Teile unverändert übernommen wurde. Auch die unübertroffenen „Farbstofftabellen" von Professor *Gustav Schultz* sind nach einem ganz ähnlichen Plane angelegt, sowie der fast identische englische „Colour Index", beides Werke, die ich oft benützt habe.

1. Nitro- und Nitrosofarbstoffe.
2. Stilbenfarbstoffe.
3. Pyrazolonfarbstoffe.
4. Thiazolfarbstoffe (Thiobenzenylfarbstoffe).
5. Azofarbstoffe.
6. Carboniumfarbstoffe (Diphenylmethanfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Rhodamine, Xanthonfarbstoffe).
7. Indophenole, Indoaniline und Indamine.

8. Azinfarbstoffe, Induline und Nigrosine.
9. Anilinschwarz, Ursole und Furreïne.
10. Oxazinfarbstoffe.
11. Thiazinfarbstoffe.
12. Akridinfarbstoffe.
13. Schwefelfarbstoffe.
14. Pyridinfarbstoffe.
15. Chinolinfarbstoffe (Chinolingelbgruppe, Cyanine, Isocyanine, Carbocyanine).
16. Gruppe des Indigo.
17. Derivate des Anthrachinons und die Naphthazaringruppe.
18. Anhang.

Zweites Kapitel.

Nitro- und Nitrosofarbstoffe.

Die älteste Farbstoffklasse trägt ihren Namen nach der darin enthaltenen Nitrogruppe. Von den vielen früher verwendeten Produkten sind bis auf ganz wenige alle vom Markte verschwunden. Ich nenne die Pikrinsäure[1]), welche heute wohl ein sehr wichtiger Geschoßsprengstoff ist, die dagegen gar nicht mehr als gelber Farbstoff Verwendung findet. Die Färbungen sind licht-, wasser- und sublimationsunecht und die früher bedeutende Anwendung für Seide hat sozusagen aufgehört. Interessant ist, daß sowohl die Pikrinsäure als auch ihre Salze schwach gefärbt sind, dagegen die Woll- und Seidenfärbungen recht intensiv. Die Darstellung aus Indigo hat historisches Interesse, da sie zeigt, daß der Indigo ein Benzolderivat ist. Man braucht aber auch gegenwärtig beträchtliche Mengen an Pikrinsäure zur Darstellung der Pikraminsäure, die für nachchromierbare Azofarbstoffe große Bedeutung hat. Die Darstellung dieser Produkte findet sich a. a. O. eingehend beschrieben[2]).

Auch das Hexanitrodiphenylamin (Aurantia)[3]) wird, schon wegen seiner Giftigkeit, nicht mehr gebraucht, dagegen ist es wegen der enorm großen Detonationsgeschwindigkeit ein wichtiger Sprengstoff geworden, der besonders im Unterseekrieg eine Rolle spielte. Eine Reihe anderer Nitroprodukte sind unwichtig und sollen daher übergangen werden[4]).

Von allen älteren Nitrofarbstoffen, welche auf den Markt kamen, haben

[1]) Lit. *Schultz*, S. 5. [2]) *Fierz-David*, Farbenchemie III, S. 86.

[3]) Siehe *Carter*, Zeitschr. f. d. gesamte Spreng- und Schießwesen 8, 205, 251 [1913].

[4]) Victoriaorange oder Safransurrogat ist das Gemisch von o- und p-Dinitrokresol
Salizylgelb durch Einwirkung von HNO_3 auf Bromsalicylsäure gewonnen
Palatinorange ist Tetranitrodiphenol
Aurotin ist Tetranitrophenolphtaleïn
Safrosin ist Nitrodibromfluoresceïn
} haben heute ihre Bedeutung als Farbstoffe ganz verloren.

Siehe auch *Georgievics:* Handbuch und *Schultz:* Farbstofftabellen.

sich nur zwei behauptet und sind vermöge der Reinheit ihrer Nuance und der Ausgiebigkeit viel verwendete Produkte.

Das eine ist das 1.2.4-Nitronaphthol oder Martiusgelb, das andere das *Caro*sche Naphtholgelb S, dessen Sulfosäure von der Konstitution 1.2.4.7

Formeln:

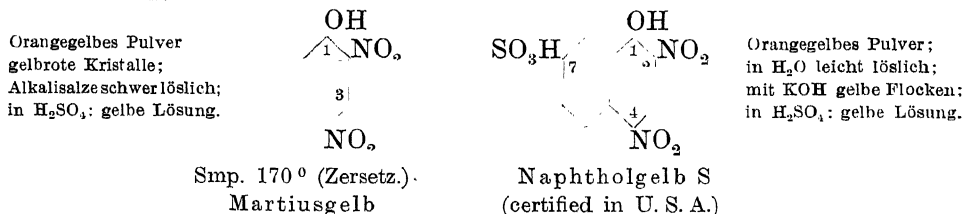
Orangegelbes Pulver gelbrote Kristalle; Alkalisalze schwer löslich; in H_2SO_4: gelbe Lösung.

OH, NO_2 (1, 3), NO_2

Smp. 170° (Zersetz.). Martiusgelb

SO_3H (7), OH (1), NO_2 (2), NO_2 (4)

Naphtholgelb S (certified in U. S. A.)

Orangegelbes Pulver; in H_2O leicht löslich; mit KOH gelbe Flocken; in H_2SO_4: gelbe Lösung.

Diese Farbstoffe stellt man nach ganz allgemeinen Methoden dar, die nachstehend angegeben sind.

Zur Darstellung des Naphtholgelb[1]) oder Martiusgelb geht man z. B. von reinem α-Naphthol aus, das aus reinem α-Naphthylamin gewonnen wird. Das Naphthol wird monosulfuriert, oder man nitriert das freie α-Naphthol mit verdünnter warmer Salpetersäure. Wenn man von der Monosulfosäure ausgeht, wird bei energischer Nitrierung die Sulfogruppe wieder abgespalten und man erhält ein unsulfuriertes Produkt.

Eine dritte Methode besteht darin, daß man das α-Naphthol mit salpetriger Säure in das Nitrosonaphthol überführt und den Nitrosokörper mit verdünnter Salpetersäure zum Nitrokörper oxydiert. Eine vierte Methode[2]) geht direkt vom α-Naphthylamin aus, welches in das Diazoniumnitrat übergeführt und mit mehr Salpetersäure von ca. 10% durch Kochen in das Naphtholgelb verwandelt wird. Diese letztere Methode, ein Umgehungspatent von *M. L. & B.*[3]) hat keine technische Bedeutung erlangt, dagegen kann man bei hohen p-Kresolpreisen vorteilhaft das m-Nitro-p-kresol nach dieser Methode darstellen. Dieses dient zur Darstellung von Kresidin und einigen wichtigen chromierbaren Azofarbstoffen (s. Eriochromverdon A und S).

Martiusgelb dient für halbwollen-halbseidene Gewebe (Gloria) in beschränktem Maße, da es beide Fasern gleichmäßig anfärbt. Auch zieht es in Verbindung mit Azogelb recht gut auf chargierte Seide, während es allein gar keine Affinität dazu hat.

Das Naphtholgelb S[4]), d. i. die Sulfosäure des Martiusgelb, wird aus der Trisulfosäure des α-Naphthols gewonnen, wobei die Sulfogruppe, die sich in dem Kern befindet, der keine Hydroxylgruppe trägt, nicht abgespalten wird. Naphtholgelb S ist eines der billigsten und reinsten Wollgelb der Farbenindustrie und wird, trotzdem es durch das Licht in ein häßliches Braun verwandelt wird, viel gebraucht.

---

[1]) Vgl. An. 99, 240; J. pr. Chem. 201, 442; D.R.P. 263655 M. X. 366.

[2]) Über einen isomeren Farbstoff (1. 2. 4. 5.) vgl. D.R.P. 40571, *Schoellkopf* I, 393.

[3]) D.R.P. 22545 M. I. 331.

[4]) D.R.P. 10785 B. I. 327, vgl. B. 14, 2028 (1881) und B. 18, 1126 (1885), C. B. 1909, II, 132.

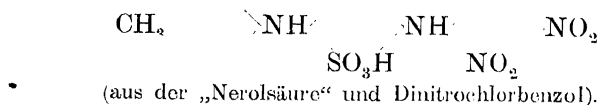
In bezug auf die Fabrikation ist zu sagen, daß man gute Ausbeuten an Naphtholgelb S nur dann erhält, wenn die Nitrierung und Sulfuration in Emaillegefäßen vorgenommen wird. Spuren von Eisen erzeugen trübe Töne.

Die hier besprochenen Nitrofarbstoffe sind Naphthalinderivate und haben nur eine beschränkte Bedeutung erlangt. Daneben gibt es einige Produkte, welche seit einiger Zeit auf dem Markte anzutreffen sind und bemerkenswerte Eigenschaften zeigen. Durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol 2.4.1, hier einfach Dinitrochlorbenzol genannt, mit gewissen Aminen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, entstehen wertvolle braungelbe bis gelbe Nitroverbindungen, die sich wegen ihrer guten Echtheitseigenschaften rasch Eingang in die Woll- und Lederfärberei verschafft haben. Es sind verschiedene Produkte im Handel, von denen ich nur wenige erwähnen will.

Man erhält durch Kondensation in wässeriger Lösung unter Bindung der entstehenden Salzsäure z. B. aus Amidodiphenylaminsulfosäure folgenden gelben (licht- und waschechten) Farbstoff:

CH_3 — NH — NH — NO_2

SO_3H NO_2

(aus der „Nerolsäure" und Dinitrochlorbenzol).

Dieser wird von *Höchst* unter dem Namen Amidogelb E[1]) in den Handel gebracht und besonders für Strickgarn gern verwendet. Auch andere ähnliche Verbindungen werden hergestellt z. B. von nachstehender Konstitution, welche ganz ähnliche Eigenschaften haben. Die Nuance variiert zwischen Braun bis zum mäßig reinen Gelb. Man braucht besonders die braun bis braungelben Produkte als Ersatz für das wenig echte und zu rotstichige Resorcingelb sowie das Chrysolin (s. d.).

Analoge Farbstoffe sind z. B. folgende:

NO_2

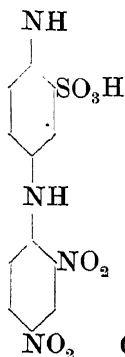
NO_2

NH

SO_3H

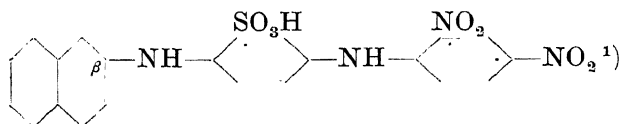
NH

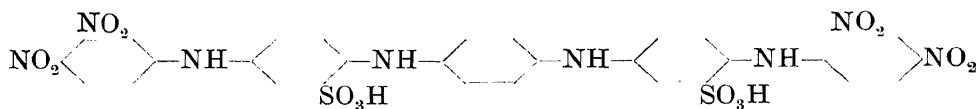
NO_2

NO_2 Gelbbrauner Wollfarbstoff.

Erhalten aus p-Phenylendiaminsulfosäure und Dinitrochlorbenzol wässeriger Suspension in Gegenwart von Soda oder Natriumacetat.

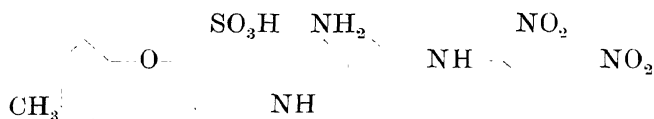
[1]) Vgl. D.R.P. 20716 *Seltzer* I. 330.

Ferner der braungelbe Wollfarbstoff, erhalten aus p-Aminophenyl-β-Naphthylamin-o-Sulfosäure und Dinitrochlorbenzol

SO_3H NO_2
β—NH—< >—NH—< >—NO_2 [1])

und schließlich das hübsche Polargelbbraun von Dr. *Bernhard Richard* bei *J. R. Geigy*, erhalten aus dem Nebenprodukte der Diamidodiphenylaminsulfosäure [siehe unter Plutoformschwarz (By)] und Dinitrochlorbenzol.

NO_2 NO_2
NO_2< >—NH—< >—NH—< >—NH—< >—NH—< >NO_2
SO_3H SO_3H

Polargelbbraun (ausgezeichnet licht- und walkecht).

Es existieren zahlreiche Patente über dieses Gebiet. Es sei erwähnt, daß auch Phenyläther analoger Bildungsart patentiert und fabriziert werden:

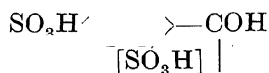
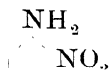
SO_3H NH_2 NO_2
—O— NH NO_2
CH_3 NH

und andere mehr.

Neben diesen Nitrofarbstoffen. welche mit dem nicht mehr verwendeten Aurantia die nächste Verwandtschaft haben, gibt es noch einige ganz neue Farbstoffe dieser Klasse.

Man erhält sie durch Kondensation von Benzaldehyd mit o-Nitranilin und Derivaten (die eine freie p-Stellung besitzen müssen), mit Natriumbisulfat oder 30% Salzsäure (vgl. Malachitgrün) und nachträglicher Sulfuration in konz. Schwefelsäure. Man kann auch die Sulfogruppe in Form von Benzaldehydsulfosäure einführen. Sie sind wohl als Diamidodinitrotriphenylmethansulfosäuren aufzufassen, etwa von folgender Formel[2])

NH_2
NO_2

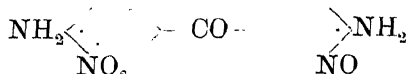
SO_3H< >—COH
[SO_3H]

NO_2
NH_2

[1]) D.R.P. 263 655 (M.) und 268 794 (Frdl. XI 366/369) und auch D.R.P. 269 438 (M.) XI. 368.
[2]) D.R.P. 289 111 (B.) XII. 308.

Diese Farbstoffe färben Wolle in sehr grünstichigen gelben Tönen, von ausgezeichneten Eigenschaften, sie sind aber nicht besonders farbkräftig.

Auch Nitrofarbstoffe, welche nur für die Pigmentfarbenindustrie Bedeutung haben, werden in den letzten Jahren in bedeutenden Mengen erzeugt. Es gibt verschiedene Typen dieser Art und es seien folgende angeführt.

Z. B. die Verbindung nachstehender Formel, erhalten aus 3. 3′-Dinitro-4. 4′-Dichlorbenzophenon und Ammoniak unter Druck bei erhöhter Temperatur:

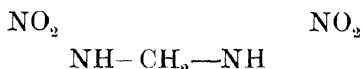
NH_2 — CO — NH_2
NO_2 NO_2

Smp. 292°.
D.R.P. 291516 B. XII, 309.

Schönster und lichtechtester Farbstoff dieser Klasse, aber zu teuer.

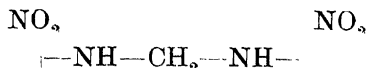
Große Bedeutung haben die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und verschiedenen Nitro-Amidokörpern der Benzolreihe gewonnen, weil sie sich durch sehr lebhafte Gelbnuance auszeichnen und dabei ausgezeichnet kalk- und ölecht sind, bei ganz hervorragender Lichtechtheit. Diese Nitrokörper sind zudem, im Gegensatz zu den Bleichromaten, vollkommen ungiftig und ebenso billig.

Pigmentchlorin G. G. ist ein solcher Farbstoff. Er wird durch Kondensation von o-Nitro-m-Chloranilin und Fomaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure gewonnen:

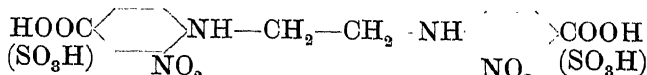
NO_2 NO_2
NH—CH_2—NH
Cl Cl

Smp. 224°.
Pigmentchlorin GG (und Isomere und Analoge)[1].

Gelbes Pulver oder Paste
in H_2O unlöslich;
in Alkohol löslich;
in H_2SO_4 fast farblos.

NO_2 NO_2
—NH—CH_2—NH—
Cl- Cl

Smp. 266°.
Siriusgelb GG oder Litholgelb GG.

Gelbes Pulver oder Paste;
in H_2O unlöslich;
in Alkohol gelb löslich;
in H_2SO_4 braune Lösung.

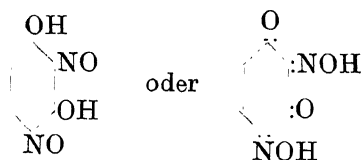
Ähnliche Farbstoffe mit gleichen Eigenschaften und folgender Formel werden erhalten durch Kondensation von o-Nitrohalogenbenzol-p-carbonsäure oder -sulfosäure und Derivaten[2]) mit Äthylendiamin

HOOC (SO$_3$H) —NH—CH_2—CH_2—NH— COOH (SO$_3$H)
NO_2 NO_2

[1]) D.R.P. 158543 (M.) VIII. 124; (Berichte 25,2762 (1892). Ferner D.R.P. 220630, B. X. 946, ferner *F. M. Rowe*, Soc. of Dyers and Colourists 1922 (203), D.R.P. 206345 B. IX. 124. Siehe auch D.R.P. 212594, o-Nitro-p-chloranilin Smp. 117°. J. pr. Chem. 1875, 351.

[2]) D.R.P. 336629 B. XIII. 471.

Neben diesen Nitrofarbstoffen gibt es noch einige wenige Nitrosofarbstoffe, d. h. Farbstoffe, welche als solche keinerlei Bedeutung haben, aber mit Metallsalzen recht echte Lacke bilden. Der eine, das Dinitrosoresorcin (Resorcingrün oder Solidgrün, Ferrodruckgrün), wird durch Behandeln von Resorcin in verdünnt wässeriger, mineralsaurer Lösung mit $NaNO_2$ gewonnen. Es kommt als gelbbrauner Teig (Paste) in den Handel und wird im Baumwolldruck mit Eisenbeize ziemlich viel verwendet. Der grüne Eisenlack ist licht- und waschecht[1]). Der Cobaltlack ist schön orange, der Nickellack olivbraun. Man fixiert meist mit Natronlauge.

Formel:

OH, NO, OH, NO oder O, :NOH, :O, NOH

Ein weiteres Produkt ist das Nitroso-β-naphthol[2]), auch dessen 6-Sulfosäure[3]). Beide kommen unter verschiedenen Namen in den Handel, wie Solidgrün, Elsässergrün, Druckgrün, Naphtholgrün B (*Schultz*), Alizaringrün, dessen Eisenlack ein recht lebhaftes und sehr lichtechtes Wollgrün ist.

Besonders wichtig ist das Reduktionsprodukt des Nitroso-β-Naphthols, das man durch die Einwirkung von Natriumbisulfit auf diesen Körper erhält. Es ist die Hydroxylamino-Sulfosäure[4]) von der Formel I

OH, $N.SO_3H$, OH — I.

NH_2, 1, OH, SO_3H — II.

Durch Einwirkung von Mineralsäure und SO_2 auf derartige Verbindungen gelangt man zu Amino-oxy-Sulfosäuren[5]) (II), welche als Ausgangskomponenten für chromierbare Azofarbstoffe große Wichtigkeit erlangt haben. (Siehe Palatinchromblauschwarz, Eriochromblauschwarz B usw.)

Anmerkung. Neben den erwähnten, wichtigen Nitrosofarbstoffen waren früher noch eine ganze Anzahl im Handel, Sie sind heute ganz vom Markte verschwunden. Einige seien kurz wiedergegeben.

Aus dem Dinitrosoresorcin (oder Azoderivaten) mit Halogen in alkalischer Lösung erhält man das Resorcinblau[6]), mit Hydrosulfit das Essaïne[7]) (Chromlack rotbraun).

Durch Nitrosierung des α-Naphthols entsteht das 2.1-Nitroso-α-naphthol, das Gambin R[8]) (Fe-Lack grün, Cr-Lack braun) neben dem wertlosen 1.4-Derivat; das 2.7-Dioxynaphthalin liefert so das 1-Nitroso-

[1]) B. 8, 631 (1875).
[2]) B. 8, 1026 (1875), vgl. D.R.P. 25469, *Kohler*, I. 335.
[3]) D.R.P. 28065 *Gans* I. 335 und D.R.P. 28901 *Gans* I. 337, B. 18, 46, 704 (1885).
[4]) D.R.P. 78440 *Winther* II. 15.
[5]) J. pr. Chem. 44, 521, B. 27, 23 (1894),
[6]) D.R.P. 14622 *Bindschedler* und *Busch* I. 563.
[7]) D.R.P. 54615 *D. Kendall* II. 225.
[8]) B. 8, 625 (1875).

2.7-Dioxyprodukt, Gambin R oder Dioxin[1]) (Fe-Lack grün). (über Nitrosoprodukte anderer Dioxynaphthaline vgl. Frdl. II. 222 u. ff.), die 1.4 Naphtholsulfosäure, Nevile-Winthersäure, das Naphtholgrün G[2]), ein Isomeres vom Naphtholgrün B, aus der 1-Nitroso-β-naphthol-6-sulfosäure.

Sowohl die Nitro- als auch die Nitrosofarbstoffe dienen, auf sogenannten „Substraten" niedergeschlagen in sehr bedeutender Menge als Öl- und Lithographenfarben. Naphtholgelb S ist als Bariumsalz auf sogenannter „Grünerde" niedergeschlagen bemerkenswert lichtecht, und die Elsässergrün (besonders jene aus der β-Oxynaphthoesäure) dienen als Eisenlacke auf Gips, Grünerde oder Bariumsulfat als lebhafte Grün für viele Zwecke der Ölfarbenmalerei und im Steindruck.

Patentregister der Nitro- und Nitrosofarbstoffe.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
10785	B.	Dinitro-α-naphtholmonosulfosäure aus α-Naphthol	I. 327	1879
14622	B. u. B	Resorcinblau, Resorcinazoderivate mit Halogen	I. 563	1880
20716	Seltzer	Nitronaphtholsulfosäure über Nitrososäure	I. 330	1882
22545	M	Naphtholgelb S aus α-Naphthylamintrisulfosäure	I. 331	1883
25469	Köhler	Nitrosierung von Phenolen und Naphtholen mit festem $NaNO_2$	I. 335	1883
28065	Gans	Nitroso-Schäffersäure Fe-Lack in Substanz	I. 335	1883
28901	Gans	Nitroso-Schäffersäure, Fe-Lack auf der Faser	I. 337	1884
40571	Schoellkopf	1.2.4.5-Naphtholdinitrosulfosäure a. 1.5-Amidosäure	I. 393	1885
54615	Kendall	Dinitrosoresorcin mit Hydrosulfit	II. 225	1889
55204	L.	Nitroso-2.7-dioxynaphthalin	II. 225	1889
58611	L.	Färben von Nitroso-2.7-dioxynaphthalin	III. 806	
78440	Dahl	Färben und Drucken der Nitroso-β-naphtholbisulfitverbindung	fehlt	1889 1894
158543	M.	Kond. v. Nitrotoluidinen mit HCOH (Pigmentchlorine)	VIII. 124	1904
206345	B.	Darst. v. 1-Amino-3-chlor-6-nitrobenzol	IX. 124	1908
212594	B.	Kond. v. 1.3.6-Aminochlornitrobenzol m. HCOH	IX. 441	1908
220630	B.	Kond. v. 1.4.6-Aminochlornitrobenzol m. HCOH	X. 946	1909
263655	M.	Kond. v. Amidodyphenylamin u.S. mit Dinitrochlorbenzol, Amidogelb E.	XI. 366	1911
265197	M.	Phenylaminodiaminodipenylaminosulfosäuren mit Dinitrochlorbenzol	XI. 366	1912
268794	M.	p-Amidophenylnaphthylaminsulfosäure m. Dinitrochlorbenzol	XI. 368	1912
269438	M.	Kond. v. o-p-Diamino-β-napthyl-phenylaminsulfosäure mit Dinitrochlorbenzol	XI. 369	1912
289111	B.	Kond. v. Benzaldehyd mit o-Nitranilin, Sulfurat.	XII. 308	1914
291516	B.	4.4-Diamido-3.3′ dinitrobenzophenon, Lackfarbstoff	XII. 309	1913
336629	B.	Kond. v. 2 Mol. o-Nitrohalogenbenzol-sulfo- od. carbonsäuren mit Äthylendiamin	XIII. 471	1919

[1]) D.R.P. 55204 L., II. 225, D.R.P. 58611, L. III. 806, B. 23, 521 (1890)

[2]) Patente loc. cit.

Johann Heinrich Ziegler
geb 1857
der Erfinder der Pyrazolonfarbstoffe

Verlag von Julius Springer in Berlin.

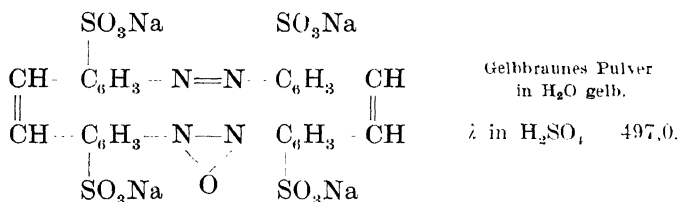
Drittes Kapitel.

Stilbenfarbstoffe.

(„Azoxy-Stilbenfarbstoffe".)

Im Jahre 1883 beobachtete *Johann Walter* [1]), als er die p-Nitrotoluol-o-sulfosäure herstellen wollte, daß die Lösung des Natronsalzes in einen gelben Farbstoff übergeht, wenn zuviel Natronlauge zur Neutralisation der freien Säure genommen wird und wenn die Lösung gekocht wird. Genauere Untersuchungen haben ergeben, daß die Farbstoffbildung aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure in Gegenwart von freiem Alkali schon bei 65⁰ erfolgt und daß die erhaltenen Farbstoffe je nach der Temperatur, bei der sie erzeugt werden, und der Menge des verwendeten Alkalis verschiedene färberische Eigenschaften zeigen.

Der von *Johann Walter* erhaltene Farbstoff wurde von der Firma *J. R. Geigy* unter dem Namen Sonnengelb [2]) in den Handel gebracht, und seine Eigenschaft, Baumwolle direkt ohne Beizen in echten gelben Tönen anzufärben, gab zu einer intensiven Bearbeitung des ganzen Gebietes Anlaß. Besonders *A. Green* und *A. Wahl* haben versucht, die Konstitution des einfachen Sonnengelb aufzuklären, und sie haben auch eine Formel für dieses Produkt aufgestellt, welche aber den Tatsachen nicht ganz gerecht wird [3]).

```
      SO3Na          SO3Na
      |
CH - C6H3 - N=N - C6H3   CH        Gelbbraunes Pulver
||                        ||         in H2O gelb.
CH - C6H3 - N—N   C6H3 - CH        λ in H2SO4   497,0.
      |       \ /    |
      SO3Na    O     SO3Na
```

neben Azomethinfarbstoffen und Dinitroazodistilbentetrasulfosäure.

Es zeigt sich nämlich, daß das Sonnengelb bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge oder auch Ammoniumsulfid immer nur genau die Hälfte des angewandten Nitrotoluols als Diamidostilbendisulfosäure erkennen läßt, während die andere Hälfte in der Reduktionsmasse als einfaches Monoamin verbleibt. Sehr wahrscheinlich ist das Sonnengelb ein Kondensationsprodukt aus Tolylaldehydsulfosäure und Diamidostilbendisulfosäure, also analog zusammengesetzt wie die farbigen *Schiff*schen Basen.

Ferner wird beobachtet, daß, je nach der Temperatur und der Konzentration, Derivate der Diamidostilbendisulfosäure oder der Diamidodibenzyldisulfosäure entstehen. Beim Kochen mit starker Natronlauge gehen alle Dibenzylderivate in die farbstärkeren, aber oft etwas röteren Stilbenderivate über [4]).

---

[1]) Bull. Mulh. 1887, 99. [2]) Vgl. D.R.P. 38735 L. I. 510 und D.R.P. 79241 Kalle III. 809.
[3]) J. Chem. Soc. 85, 1427; 89, 1610; 91, 2076; 93. 1721. [4]) D.R.P. 79241 loc. cit.

Es ist daher nicht erstaunlich, daß viele Farbstoffe dieser „Sonnengelbserie" erschienen, um so mehr, als ferner gefunden wurde, daß das Sonnengelb durch Hypochlorite (und andere Oxydationsmittel) in besser chlorechte Marken verwandelt wird [1]), und daß Reduktionsmittel, wie Eisensulfat, Natriumsulfit, Traubenzucker oder Schwefelnatrium aus dem gelben Produkte orange gefärbte Farbstoffe erzeugen [2]), die sich durch die gleich guten färberischen Eigenschaften auszeichnen.

Die Farbstoffe gelber Nuance kommen unter sehr vielen Namen in den Handel, wie Sonnengelb, Sonnengelb 3G, Chlorantingelb, Mikadogelb, Dianilgelb usw. Mit Hypochlorit oxydierte Sonnengelb werden unter den Namen Chloramingelb, Chlorgelb, Polyphenylgelb usw. angeboten, die mit Natriumsulfid usw. reduzierten Produkte als Mikadoorange G, R, 2 R..., Chloraminorange G, Polyphenylorange (Direktorange G). Sie alle geben bei der Reduktion neben unbekannten Reduktionsprodukten reine Diamidostilbendisulfosäure [3]), im Gegensatz zu den andern Marken, deren Diamidosäure immer durch einen gewissen Prozentsatz an Diamidodibenzyldisulfosäure verunreinigt ist. Ganz besonders die bei hoher Temperatur kondensierten und bei ca. 60^0 vollkommen oxydierten Sonnengelb spielen als gelbe Papierfarbstoffe eine große Rolle. Sie färben allerdings Baumwolle in unansehnlichen gelben Tönen an, aber die Harz-Aluminiumlacke auf Zellstoff sind voll und sehr lichtecht [4]). Alle Farbstoffe vom Typus des Sonnengelb haben eine ganz besonders wichtige färberische Eigenschaft, die sie für die Halbwollfärberei unentbehrlich machen. Sie färben nämlich Seide und Wolle im schwach alkalischen Bade gar nicht an, weshalb man sie zum Färben von Stückware mit Seiden- oder Wolleffekten viel verwendet. Obgleich die Sonnengelb nur aus stark salzhaltigem Bade befriedigend ausziehen, sind die erhaltenen Färbungen überraschenderweise recht waschecht. Man verwendet diese Farben besonders viel in den Vereinigten Staaten, da die dortige Sitte, fast zu allen Wäschen Bleichmittel zu verwenden, nur gut chlorechte Farben erlaubt. Die Eigenschaft der p-Nitrotoluolsulfosäure, gefärbte Kondensationsprodukte zu bilden, wurde besonders von *C. Ris* weiter untersucht und dabei einige interessante Farbstoffe aufgefunden, die alle die wichtige oben erwähnte Eigenschaft zeigen, Seide und Wolle nicht anzufärben.

In bezug auf die Fabrikation der „Sonnengelb" ist folgendes zu sagen. Man fabriziert diese Farbstoffe meist in Holzkufen, besser sind dagegen Zementkufen aus armiertem Beton, die sich in meiner Praxis länger als 10 Jahre gehalten haben. Das geeignetste Material wäre Kupfer, ist jedoch zu teuer. Man gibt das zur Kondensation nötige Ätznatron langsam hinzu, weil sich sonst das Natronsalz der p-Nitrotoluolsulfosäure in unförmlichen

[1]) D.R.P. 42466 L. I. 513 und D.R.P. 96107 L. IV. 1020.

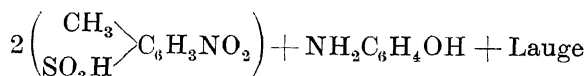
[2]) D.R.P. 96928 L. IV. 1336; D.R.P. 46252 L. II. 373 und D.R.P. 48528 L. II. 374.

[3]) Ber. 19, 3237 (1886).

[4]) Die New Yorker „Gelbe Presse" ist mit derartigem Papiergelb gefärbt. Paper yellow 2 R. X. (K.)

Klumpen ausscheidet und die Reaktion unregelmäßig verläuft. Genauere Angaben habe ich auf Seite 146 der dritten Auflage der „Grundlegenden Operationen der Farbenchemie" (Berlin: Julius Springer 1924) gemacht.

C. Ris zeigte, daß es gelingt, nicht nur p-Nitrotoluol mit sich selbst zu kondensieren, sondern auch andere Substanzen damit zu kombinieren. So erhält man beim Erwärmen von p-Amidophenol mit zwei Molekülen p-Nitrotoluolsulfosäure in ca. 20%iger Natronlauge bei 70° einen Farbstoff[1]), Arnicagelb, den wir am einfachsten wie folgt schreiben, denn seine Konstitution ist nicht aufgeklärt:

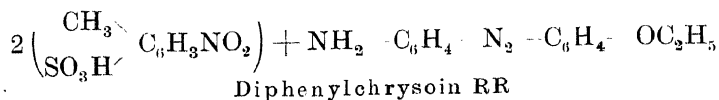
$$2\left(\begin{matrix} CH_3 \\ SO_3H \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3NO_2\right) + NH_2C_6H_4OH + \text{Lauge}$$

Braunes Pulver:
in H_2O gelbbraun löslich;
in HCl braune Fällung;
in H_2SO_4 violette Lösung.

Das Produkt wird genau wie Chrysophenin durch Alkylierung in einen vollkommen alkaliechten, ziemlich rein gelben Farbstoff übergeführt, der die gleichen Eigenschaften wie die Sonnengelb zeigt, aber eine vollere und reinere Nuance besitzt. Die schöne Nuance des Chrysophenins, des Hauptvertreters der Stilbenfarbstoffe, wird nicht erreicht, aber die willkommene Eigenschaft des mit Diphenylchrysoin G[1]) bezeichneten Produktes, Wolle und Seide nicht anzufärben, sichert dem Farbstoff eine gewisse Verwendung. Durch Färben in ganz schwachsaurem Bade gelingt es aber, Halbseide seitengleich anzufärben, und zwar in verhältnismäßig recht echten crême Tönen, die man besonders für gestrickte Unterwäsche viel verwendet (Combinaison, Unterleibchen usw.).

Nicht nur p-Amidophenol, sondern auch andere Amine lassen sich mit Nitrotoluol kondensieren. *Ris* fand, daß sich auch Diamine mit dieser Sulfosäure zu orangen Farbstoffen vereinigen, Farbstoffe, die wohl recht lichtecht, aber nicht säureecht sind. Sie werden, wie übrigens auch das Diphenylchrysoin G, aber in sehr verstärktem Maße durch Mineralsäure, ja sogar durch Essigsäure braun bis blau. Dennoch fabriziert man einige der von *C. Ris* gefundenen Derivate, so besonders das Chicagoorange[2]), erhalten aus Benzidin und p-Nitrotoluolsulfosäure, ferner die Kombination p-Phenylendiamin + 2 p-Nitrotoluolsulfosäure, einen Farbstoff, der sich genau wie das Primulin auf der Faser diazotieren und mit allen möglichen Aminen und Naphtholen entwickeln läßt[3]). Das Produkt kam unter dem Namen Primulin B (Diphenylorange RR usw.) in den Handel, erlangte aber keine sehr große Bedeutung. Dagegen wird ein Derivat des Primulin B in gewissem Maße gebraucht, nämlich der Azofarbstoff, erhalten durch Diazotieren des Primulin B, Kombinieren mit Phenol und nachfolgendem Äthylieren. Die Zusammensetzung entspricht also der Formel[4]):

[1]) D.R.P.A. G. 7525 Gy. III. 812 und D.R.P.A. G. 13069 Gy. VI. 1032: D.R.P. 117729 Gy. VI. 1031.
[2]) D.R.P. 75326 Gy. III. 812. [3]) D.R.P. 59290 Gy. III. 811.
[4]) D.R.P. 117729 Gy. loc. cit.

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix}\right\rangle C_6H_3NO_2\Big) + NH_2 - C_6H_4 - N_2 - C_6H_4 - OC_2H_5$$

Diphenylchrysoin RR

Rotbraunes Pulver:
in H_2O rotorange Lösung;
in HCl tiefbrauner Niederschlag;
in H_2SO_4 reinblau.

Das Produkt färbt ein leidliches Orange, ist aber sehr billig und lichtecht. Dagegen hat es den Fehler der ungenügenden Säureechtheit wie alle Derivate des Primulin B. Interessant ist der Farbstoff, erhalten aus Primulin B und Kombination mit Dimethyl-γ-Säure, das *Ris*sche Diphenylcatechin G[1]). Dieses färbt ein richtiges Rehbraun, das eine gute Lichtechtheit und ausgezeichnete Abendfarbe zeigt. Dagegen ist es sehr säureunecht. Der einzige ernstliche Konkurrent dieses gelbbraunen Direktfarbstoffes ist das säureechte Diamincatechin G, dessen Konstitution mir nicht bekannt ist[2]).

Anmerkung. Das Diphenylechtbraun G, welches nach *Schultz* analoges Produkt sein soll, hat eine andere Zusammensetzung.

Im Verfolg der Kondensation der p-Nitrotoluolsulfosäure wurde von *A. Green* und andern gefunden, daß sich auch die Dinitrodibenzyldisulfosäure[3]), sowie die Dinitrostilbendisulfosäure[2]) mit Aminen und Amidophenolen kondensieren läßt. Das wichtigste Derivat ist das Kondensationsprodukt, erhalten aus der Diamidodibenzyldisulfosäure und Anilin in natronalkalischer Lösung und nachfolgender Oxydation. Der Farbstoff, Diphenylcitronin[4]) genannt, ist farbschwach, aber chlorecht und recht lichtbeständig.

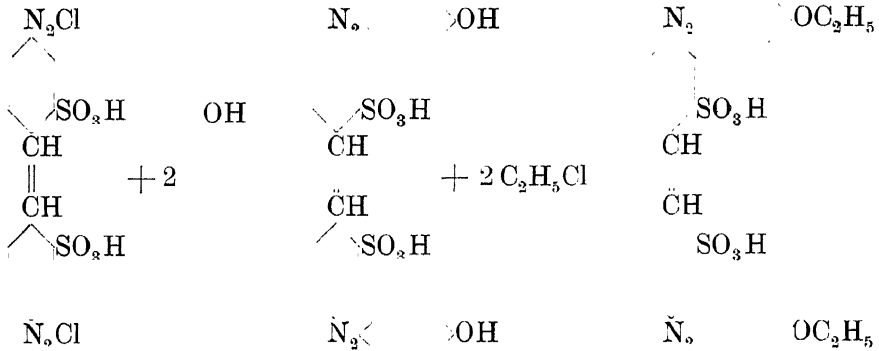
Neben den genannten Kondensationsprodukten gibt es noch einige analoge Kombinationen, z. B. solche, bei denen Amidonaphtholsäuren, Amidooxycarbonsäuren, Diamine, Phenetidin, Primulin (Curcuphenin), Dehydrothio-p-toluidin (Diphenylechtgelb G) usw. verwendet werden, aber diese sind nicht sehr interessante gelbe bis orange Farbstoffe[5]).

Anmerkung. Neuerdings erhält man orange bis braune Farbstoffe von diesem Typus durch Kondensation von Dinitrostilbendisulfosäure oder Dinitrodibenzyldisulfosäure mit einfachen Monoazofarbstoffen, wie z. B. Sulfanilsäureazo-α-naphthylamin, Amido-R-Säureazo-α-naphthylamin usw. Sie sollen absolut säure- und chlorecht sein. D.R.P. 204212 Cass. IX. 381. Siehe auch das interessante D.R.P. Nr. 422466 (C.) vom 19. XI. 1925 (XIV), in welchem Azofarbstoffe aus p-Phenylendiaminen und Salicylsäure mit 4.4'-Dinitro-2.2'-disulfostilben kondensiert werden. Es entstehen licht-, koch- und waschechte Baumwollfarbstoffe, die man nachkupfert oder mit Fluorchrom nachbehandelt.

Sozusagen den Abschluß der ganzen Reihe bildet ein Azofarbstoff, der ebenfalls ein richtiges Derivat der Diamidostilbendisulfosäure ist, das außerordentlich wichtige Chrysophenin G[6]) von *Leonhardt*. Dasselbe

[1]) Siehe Note 4 von voriger Seite.
[2]) D.R.P. 275896; XII. 343. Farbstoff aus Triaminocarbazolsulfosäure. Beispiel 3 (?).
[3]) D.R.P. 98760 Gy. V. 53. D.R.P. 106061 Lev. V. 54. Ber. 30, 2618, 3097 (1897); 31, 354, 1078 (1898).
[4]) D.R.P. 101760 Gy. V. 646 und D.R.P. 106230 Gy. V. 649.
[5]) D.R.P. 105057 Gy. V. 647 und D.R.P. 100613 Gy. V. 644; vgl. D.R.P. 99575 L. V. 642; D.R.P. 113514.
[6]) D.R.P. 38735 L. I. 510 und D.R.P. 42466 L. I. 513. *Clayton*, VI. 1028.

wird erhalten, wenn die Tetrazoverbindung der Diamidostilbendisulfosäure auf Phenol einwirkt und das erhaltene alkaliunechte **Brillantgelb**[1]) mit Chloräthyl in das Phenetolderivat verwandelt wird:

$$\begin{array}{l} N_2Cl \\ \diagup\diagdown \\ \diagdown\diagup SO_3H \\ CH \\ \| \\ CH \\ \diagup\diagdown SO_3H \\ \\ N_2Cl \end{array} \quad \begin{array}{c} OH \\ + 2 \end{array} \quad \begin{array}{l} N_2 \quad\quad \diagdown OH \\ \\ \diagdown\diagup SO_3H \\ CH \\ \\ CH \\ \diagup \diagdown SO_3H \\ \\ N_2 \diagdown \quad\quad \diagdown OH \end{array} \quad + 2\,C_2H_5Cl \quad \begin{array}{l} N_2 \quad\quad OC_2H_5 \\ \\ SO_3H \\ CH \\ \\ CH \\ SO_3H \\ \\ N_2 \quad\quad OC_2H_5 \end{array}$$

Lichtbraunes Pulver:
in H_2O rotgelb;
in HCl violetter Niederschlag;
in NaOH gelblichrot;
in NH_3 $\lambda = 493{,}2$,
in H_2SO_4 $\lambda = 543{,}0$.
Bedeutendes Papiergelb.

Orangegelbes Pulver:
in H_2O orangegelb;
in HCl braun bis grünlicher Niederschlag;
in NaOH gelb;
in H_2SO_4 rotviolett, λ = keine deutlichen Banden ca. 550,0.

Das **Chrysophenin**, dessen Darstellung a. a. O. beschrieben ist[2]), gehört zum eisernen Bestand der künstlichen organischen Farbstoffe. Es färbt ein volles Goldgelb und wird in bezug auf Stärke von keinem andern Farbstoff auch nur annähernd erreicht. Dabei sind die Färbungen, wohl infolge des Fehlens von OH- oder NH_2-Gruppen sehr lichtecht, eine Eigentümlichkeit, die dieser Farbstoff mit dem noch lichtechteren **Naphthamingelb NN** teilt[3]). Die Säureechtheit läßt etwas zu wünschen übrig, indem Mineralsäuren die gelbe Farbe in ein schönes Stahlblau verwandeln (charakteristisch!). Wichtig ist, daß das **Chrysophenin** im Gegensatz zu den sogenannten Azoxystilbenfarbstoffen animalische Fasern leichter anfärbt als Baumwolle. Daher findet das Chrysophenin ausgedehnte Verwendung in der Woll- und Seidenfärberei, wo es zur Darstellung von Gelb- und Brauntönen viel gebraucht wird.

Die andern Diazofarbstoffe der Diamidostilbendisulfosäure, so z. B. die Kombination mit Salicylsäure, Hessischgelb mit β-Naphthylamin, Hessischpurpur mit 2-Naphthylamin-6-sulfosäure, Hessischbrillantpurpur und andere werden kaum gebraucht[4]), da sie gegenüber andern Farbstoffen keine Vorteile bieten.

[1]) Siehe Note 5 von voriger Seite.
[2]) *Fierz-David*: Farbenchemie (III), S. 145.
[3]) Diskussion der Formel des Chrysophenins Ber. 27, 3357 (1894).
[4]) D.R.P. 38735 L. I. 510.

Patentregister der Stilbenfarbstoffe.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
38735	L.	Darst. v. Sonnengelb u. Diamidostilbendisulfos., Diazotieren u. Kombinat. m. Azokomponenten	I. 510	1886
42466	L.	Sonnengelb, Oxydation, Äthylierung	I. 513	1886
46252	L.	Reduktion v. Stilbenfarbstoffen	II. 373	1888
48528	L.	Reduktion v. Stilbenfarbstoffen	II. 374	1888
59290	Gy.	Kond. v. p-Nitrotoluolsulfos. m. Diaminen	III. 811	1890
75326	Gy.	Kond. v. p-Nitrotoluolsulfos. m. Benzidin usw.	III. 812	1893
79241	Kalle	Darst. v. Sonnengelb, mehr NaOH	III. 809	1892
96107	L.	Oxydation v. Stilbenfarbstoffen	IV. 1020	1893
96928	L.	Reduktion v. Stilbenfarbstoffen mit $FeSO_4$, $SnCl_2$ usw.	IV. 1336	1893
98760	Gy.	Darst. v. Dinitrodibenzyldisulfosäure	V. 53	1897
99575	L.	Kond. v. p-Nitrotoluolsulfosäure m. Primulinen	V. 642	1897
100613	Gy.	Kond. v. Dinitrodibenzyldisulfosäure, m-Diaminen, Primulinen usw.	V. 644	1897
101760	Gy.	Kond. v. Dinitrodibenzyldisulfos. m. pr-Aminen	V. 646	1897
105057	Gy.	Kond. v. Dinitrodibenzyldisulfos. m. Diaminen, Phenetidin, Primulin, Amidonaphtholsulfosäure usw.	V. 647	1897
106230	Gy.	Oxydation d. Farbstoffe aus Dinitrodibenzyldisulfosäure	V. 649	1897
106961	Lev.	Darst. v. Dinitrostilbendisulfosäure	V. 54	1897
113514	Cl. An.	Darst. v. Dinitrostilbendisulfosäure, Kond. mit Benzidin, Primulinen, Anilin usw.	VI. 1028	1897
117729	Gy.	Kond. v. p-Nitrotoluolsulfosäure mit Aminen, Diaminen u. Phenolen	VI. 1031	1899
204212	Cass.	Kond. v. Dinitrostilbendisulfosäure u Monoazofarbstoffen	IX. 381	1907
Anmeldung				
G. 7525	Gy.	Kond. v. p-Nitrotoluolsulfosäure mit Amidosalicylsäure	III. 812	1892
G. 13069	Gy.	Kond. v. p-Nitrotoluolsulfosäure mit Amidophenolen u. Diaminen	VI. 1032	1899

Viertes Kapitel.

Pyrazolonfarbstoffe.

Die Pyrazolonfarbstoffe gehören zu den Azofarbstoffen und können, wie einleitend bei diesen bemerkt, auf ähnlichem Wege wie die gewöhnlichen Azofarben erhalten werden. Dagegen gelingt es, auch diese heterozyklischen Verbindungen leicht aus Dioxyweinsäure zu erhalten, eine Methode, welche der erste Entdecker dieser Produkte angewandt hat.

Anmerkung. Neben den Pyrazolonazofarbstoffen, die allein technisches Interesse besitzen, sind auch noch Pyrazolonderivate in den Klassen der Anthrachinon-, Indigo-, Azomethin- und Fluoresceïnfarbstoffe bekannt.

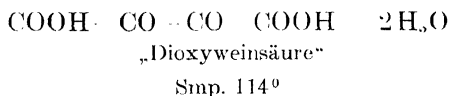
G. Cohn, Die Pyrazolfarbstoffe (Stuttgart 1910) gibt eine erschöpfende Darstellung des gesamten Gebietes. (Es existieren ca. 100 D.R.Patente darüber.)

Johann Heinrich Ziegler, der bekannte Naturphilosoph, versuchte im Jahre 1884 die von *Emil Fischer* entdeckte Osazonreaktion der Zucker auch auf andere Verbindungen auszudehnen, in der Erwägung, daß sich vielleicht aus gewissen Körpern brauchbare Farbstoffe gewinnen ließen. Osazone sind bekanntlich gelb gefärbt, haben jedoch keinen färberischen Wert.

Als leicht zugängliches Ausgangsmaterial nahm *J. H. Ziegler* die sogenannte Dioxyweinsäure:

$$COOH \cdot CO - CO \cdot COOH + 2 H_2O$$

„Dioxyweinsäure"

Smp. 114°

und kondensierte sie mit Phenylhydrazinsulfosäure, welche ja auch von *Emil Fischer* kurz vorher beschrieben wurde. Diese Carbonsäure gibt in der Tat ein Osazon, welches sich aber mit großer Leichtigkeit in ein Pyrazolonderivat verwandelt, indem Wasser abgespalten wird, wobei der Fünfring des Pyrazolons entsteht. Die *Ziegler*sche Beobachtung erfolgte fast gleichzeitig mit der Entdeckung des Antipyrins durch *Ludwig Knorr*, ebenfalls einer wichtigen Synthese, die unmittelbar von der *Emil Fischer*schen Arbeit inspiriert wurde. Die *Ziegler*sche Entdeckung würde an sich nichts Außergewöhnliches bedeuten, da sie ebensogut einem Zufalle zuzuschreiben gewesen wäre, wenn der gleiche Erfinder nicht unmittelbar darauf sein erstes Verfahren durch ein neues und vielseitigeres verbessert hätte. *J. H. Ziegler* erkannte, daß der von ihm erhaltene Farbstoff auch als Azofarbstoff betrachtet werden kann, und er zeigte, daß man nach der zweiten Methode, die wir sogleich besprechen werden, eine ganze Reihe neuer Pyrazolonfarben erhalten kann.

1. *Ziegler*sche Methode. Kondensation von Hydrazinen der aromatischen Reihe mit Dioxyweinsäure[1]).

[1]) D.R.P. 34294 B. I. 558 und D.R.P.A. B. 8432, *Bennert* II. 476; Ann. 294, 238 und Ann. 299, 124.

Die Kondensation der Dioxyweinsäure mit Phenylhydrazin oder dessen Sulfosäure gibt, wie oben erwähnt, nicht das Osazon, sondern dieses geht sofort unter Wasseraustritt in das Pyrazolon über:

unbeständiges Osazon

Hydrazonform

identisch mit:

HSO_3 N=N—CH CO | | COOH—C N— SO_3H

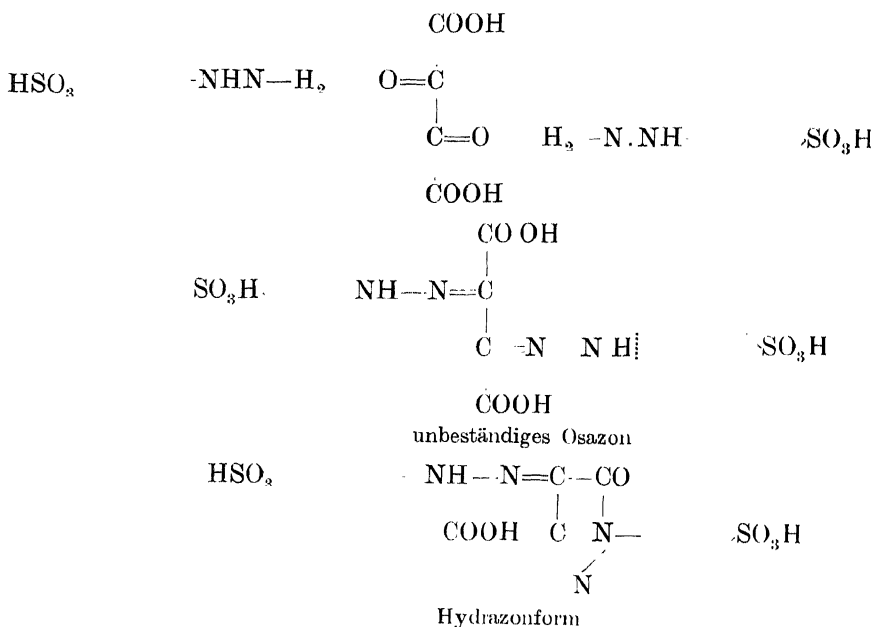
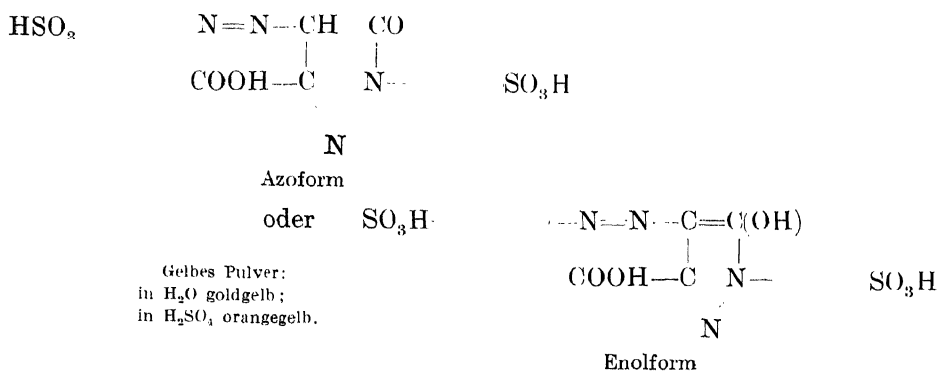
N

Azoform

oder SO_3H —N—N—C=C(OH) | | COOH—C N— SO_3H

N

Enolform

Gelbes Pulver:
in H_2O goldgelb;
in H_2SO_4 orangegelb.

J. H. Ziegler nannte den neuen und lebhaft gelben Farbstoff Tartrazin, und die Badische Anilin- und Sodafabrik brachte das Produkt auf den Markt[1]).

Die Hauptschwierigkeit in der Herstellung des Tartrazins besteht nicht in der Fabrikation der Hydrazine, welche nach der einfachen *Fischer*schen Methode[2]) glatt erhalten werden (siehe z. B. *Fierz*: Grundlegende Operationen der Farbenchemie), sondern in der Gewinnung der Dioxyweinsäure[3]). Man fabriziert die Dioxyweinsäure nach der alten Methode, welche

[1]) Tartrazin ist in den U.S.A. „certified". [2]) Ann. **190**, 76. [3]) Ann. **221**, 245; **302**, 291.

darin besteht, daß man feinpulverisierte reine Weinsäure in konzentrierteste Salpetersäure oder Mischsäure bei 0^0 einträgt und darauf die Nitroweinsäure durch Hydrolyse mit Wasser in das o-Diketon verwandelt. Diese Oxydation und Hydrolyse verläuft unter gegebenen, hier nicht weiter zu erörternden Bedingungen fast quantitativ, dagegen kann es vorkommen, daß man überhaupt kein faßbares Reaktionsprodukt erhält, weil die Weinsäure zerstört wird. Es genüge festzustellen, daß man am besten im Winter arbeitet, unter guter Kühlung durch Luft, weil es scheint, daß die Hydrolyse hauptsächlich an der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit stattfindet. Eine Beschreibung der Darstellung der Dioxyweinsäure findet man z. B. in *Cohn*: Pyrazolfarbstoffe 6, siehe Lit. daselbst.

Anmerkung. Meine eigenen Beobachtungen stimmen mit jenen der Technik gut überein und werden durch freundliche Mitteilungen von Dr. *Robert Gnehm* bestätigt.

Die Kondensation der Diketonsäure mit dem Hydrazin erfolgt sehr glatt in konzentrierter wässeriger Lösung beim Kochen, am besten in Gegenwart von Natriumacetat oder Soda. Man verwendet molekulare Mengen und kann nach der Farbstoffbildung direkt mit Kochsalz aussalzen. Das Tartrazin bildet ein hellgelbes leichtlösliches Pulver, das Wolle in reingelben Tönen färbt, fast genau wie das Echtgelb aus Amidoazobenzol. Der Farbstoff ist sehr lichtecht und die Angabe, daß das Amidoazobenzolderivat lichtechter sein soll, kann ich nicht bestätigen, im Gegenteil, Tatrazin ist etwas lichtechter und auch säureecht, schwefelecht und befriedigend walkecht.

Anmerkung. Tartrazin, hergestellt aus der Metanilsäure (Phenylhydrazinmetasulfosäure) gibt grünstichigere Töne (techn. nicht hergestellt). Über ein Tetrachlorderivat dieses Farbstoffes vgl. *Noelting*, Ber. 38, 3514 (1905).

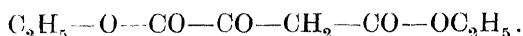
Durch Verwendung anderer Hydrazinsulfosäuren an Stelle der Phenylhydrazinsulfosäure erhält man ähnliche Farbstoffe, von denen sich besonders jene durch Lichtechtheit auszeichnen, welche in den Phenylgruppen Halogen enthalten, oder dann eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe aufweisen. Es seien genannt das Tartrazin aus p-Tolylhydrazin[1])-sulfosäure 1.4.3, das Tartrazin aus ortho-Chlor-[2]) und o-Sulfo-[3]) phenylhydrazin und das Tartrazin aus ortho-Toluidinsulfosäure[4]), dessen Cl-Derivate resp. aus deren Hydrazinen (Radialgelb 3G (B)).

2. Methode. *J. H. Ziegler* machte unmittelbar nach seiner ersten Beobachtung, das Tartrazin betreffend, die Entdeckung, daß man diese Verbindungen auch auf anderem Wege erhalten kann[5]). Er erkannte, daß das Tartrazin auch als Azokörper betrachtet werden kann, eine Tatsache, die im Jahre 1884 neu und überraschend war, weil der Begriff der Tautomerie damals noch wenig entwickelt war. Durch sein Umgehungsverfahren, in bezug auf seine erste, an sich schon bemerkenswerte Darstellungsmethode, legitimierte er sich als genialer und exakter Forscher,

[1]) D.R.P. 34294 B. loc. cit.
[2]) Ber. 38, 3511. 1905.
[3]) D.R.P.A. F. 26872 By. X. 798; F.P. 411192 (1909) By.
[4]) Vgl. D.R.P. 229525 B. X. 797.
[5]) D.R.P.A. B. 20084 B. V. 502 (versagt); Ann. 294, 232; Chem.-Ztg. 22, 456.

der zu den bedeutendsten Gelehrten auf diesem schwierigen Gebiete gezählt werden muß.

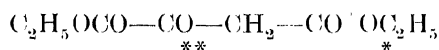
Das *Ziegler*sche Umgehungsverfahren besteht darin, daß die Reaktion in zwei ganz verschiedenen Stufen vorgenommen wird, und zwar verwendete *Ziegler* statt der nicht leicht zu fabrizierenden Dioxyweinsäure den Oxal-Essigester der Formel:

$$C_2H_5-O-CO-CO-CH_2-CO-OC_2H_5.$$

Man gewinnt diesen Körper nach der *Claisen*schen Acylester-Synthese aus Oxaldiäthylester und Essigsäureäthylester mit metallischem Natrium als Kondensationsmittel. Man kann auch an Stelle des völlig entwässerten Gemisches der beiden Komponenten die rohen technischen Ester verwenden und das Wasser mit Essigsäureanhydrid entfernen, was durch einfaches Kochen am Rückflußkühler leicht gelingt. Die Ausbeuten betragen ungefähr 60% der theoretisch denkbaren Menge[1]). Wichtig ist, daß man nach dem Eingießen in Eiswasser sofort neutralisiere, damit keine Verseifung eintrete.

Oxalessigester kondensiert sich mit allen Arylhydrazinen quantitativ zu den entsprechenden Aryl-Carboxyäthyl-Pyrazolonen, z. B. mit Sulfophenylhydrazin zu:

SO_3H

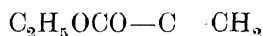
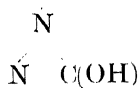
NH^*
NH_2^{**}

$C_2H_5OCO-CO-CH_2-CO\ OC_2H_5$ (** bei CO, * bei OC₂H₅)

Wasseraustritt und Alkoholaustritt bei den mit * bezeichneten Gruppen

SO_3H

SO_3H- —N

N CO

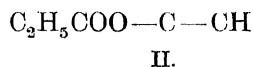
C_2H_5OCO-C CH_2

I.

1. p-Sulfophenyl-3-Carboxyäthyl-5-Pyrazolon

oder tautomer

N

N C(OH)

$C_2H_5COO-C-CH$

II.

Formel II stellt die Enolform des Pyrazolons dar und zeigt ein Hydroxyl, welches sich genau gleich verhält wie irgend eine Hydroxylgruppe in einem aromatischen Molekül. Diese Gruppe ermöglicht es, das Pyrazolon mit vielen Azokomponenten zu richtigen Azofarbstoffen zu kombinieren, wobei die Erfahrung zeigt, daß man vorteilhaft nicht laugenalkalisch kuppelt, sondern in Gegenwart von Natriumacetat. Die Darstellung der

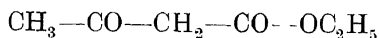
[1]) Vgl. Ann. **246**, 315.

Arylhydrazine erfolgt nach der Sulfitmethode von *Emil Fischer*, wobei die Amine, welche Sulfogruppen oder Halogen enthalten, der Hydrolyse ihrer Hydrazinsulfosäuren oft einen gewissen Widerstand entgegensetzen, so daß man die Lösungen mit ziemlich starker Salzsäure kochen muß, während Schwefelsäure sich oft weniger gut eignet. (Siehe *Fierz*: Farbenchemie unter Sulfophenylmethylpyrazolon.)

In seltenen Fällen muß man die Hydrolyse im verbleiten Druckgefäß bei ca. 125 bis 135° vornehmen.

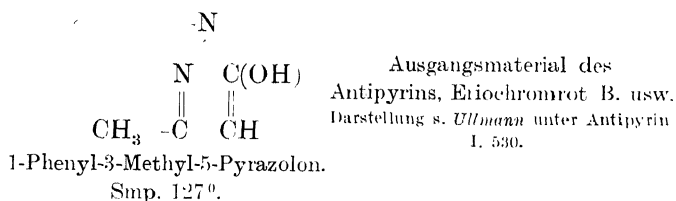
Da man natürlich die verschiedensten Sulfohydrazine und auch gewöhnliche Arylhydrazine zur Synthese von Pyrazolonen verwenden und diese hinwiederum mit ganz verschiedenen Azokomponenten kuppeln kann, ist es klar, daß sehr viele Varianten möglich sind.

3. Methode. Man hat später erkannt, daß auch der Acetessigester:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—OC_2H_5$$

mit aromat. Hydrazinen Pyrazolone liefert[1]), die sich zu Azofarbstoffen kuppeln lassen, so daß neue Möglichkeiten gegeben sind. Das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, bekanntlich das Zwischenprodukt der Antipyrinsynthese von *L. Knorr*, wird heute vielleicht in größerer Menge für Pyrazolonfarben verwendet als für Antipyretica, wie Antipyrin oder Pyramidon.

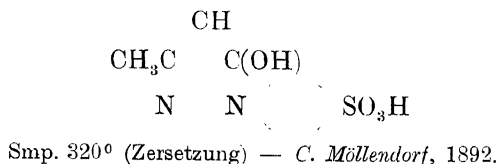
```
              -N
       N    C(OH)
       ||   ||
CH3   -C    CH
```

1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon.
Smp. 127°.

Ausgangsmaterial des Antipyrins, Eriochromrot B. usw.
Darstellung s. *Ullmann* unter Antipyrin I. 530.

An Stelle von Phenylhydrazin verwendet man meist dessen Sulfosäuren oder Chlorsulfosäuren.

So entsteht aus der p-Phenylhydrazinsulfosäure und Acetessigester das wichtige 1-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon[2])

```
         CH
  CH3C        C(OH)
     N      N        SO3H
```

Smp. 320° (Zersetzung) — *C. Möllendorf*, 1892.

Ausgangsmaterial für Echtlichtgelb G, 2G, 3G u. a. m. von *Bayer*.

Daneben sind eine Reihe weiterer Pyrazolone bekannt, wie Tolyl-, Naphthyl- und deren Sulfo- und Chlor-Derivate analog der entsprechenden Carbonsäure, hergestellt aus Oxalessigester und Hydrazinen. Lit. *Cohn*, loc. cit.

[1]) D R.P. 26429 *L. Knorr* I. 208; Ann. **238**, 202.

[2]) D.R.P. 176954 M. VIII. 558; Ber. **25**, 1941 (1892); *Fierz*: Farbenchemie III, S. 144.

Die aus dem Carboxyäthyl-Pyrazolon erhaltenen Azofarbstoffe werden nach der essigsauren Kupplung durch kurzes Erwärmen der nachträglich alkalisch gemachten Lösung oder Suspension mit Leichtigkeit verseift[1]), man verseift auch vor der Kuppelung die Estergruppe[2]).

Die dem Tartrazin entsprechenden Carbonsäurefarbstoffe sind durchweg etwas walkechter, haben aber sonst keine besonderen Vorteile gegenüber den Farbstoffen, welche die Methylgruppe enthalten, so daß man diese sehr leicht zu gewinnenden Produkte gegenwärtig ebensoviel verwendet wie die klassischen Tartrazine. Das Tartrazin hat im besonderen eine Nuance, welche weder rot- noch grünstichig genannt werden kann, so daß es noch immer der wichtigste Vertreter der ganzen Gruppe sein dürfte. Man stellt das Tartrazin heute nach beiden Methoden her, entweder aus Dioxyweinsäure oder dann aus dem Pyrazolon, darauf folgender Kuppelung mit Diazosulfanilsäure in essigsaurer Lösung und schließlicher Verseifung des Esters. Vor 1914 wurde meines Wissens ausschließlich die Kuppelungsmethode angewandt, weil sie viel sicherer verläuft, dagegen fabriziert man in England und Amerika lieber nach der alten *Ziegler*schen Methode, weil man offenbar den Oxalessigester nicht richtig fabrizieren kann. Beide Methoden sind bei billiger Weinsäure und stark besteuertem Alkohol ungefähr gleichwertig.

Anmerkung. Neben den drei besprochenen Methoden zur Darstellung von Pyrazolonfarbstoffen existieren noch zwei, die aber lediglich theoretisches Interesse haben.

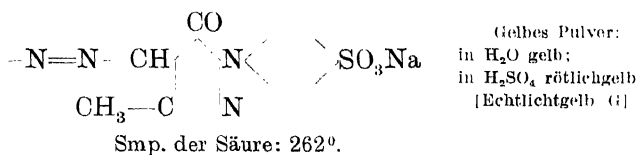
Nach der einen Methode kuppelt man Diazoverbindungen (und zwar am vorteilhaftesten solche von o-Amidophenolsulfosäuren) mit fettaromatischen Diketonen in sodaalkalischer Lösung und kondensiert nachträglich mit Hydrazinen zum Pyrazolonfarbstoff. [Dabei entstehen meist minderwertige Produkte in schlechter Ausbeute[3]).]

Oder man geht aus von Aminopyrazolonen, diazotiert und kuppelt mit Azokomponenten.[4]).

Technisch wichtige Pyrazolonfarben sind z. B. folgende Kombinationen:

```
                    CO
                  /    \
 —N=N— CH          N<      >SO3Na
         |          |
   CH3—C           N
```

Gelbes Pulver:
in H_2O gelb;
in H_2SO_4 rötlichgelb
[Echtlichtgelb G]

Smp. der Säure: 262°.

Echtlichtgelb G, oder Flavazin L oder Erioflavin 3G[5]) erhalten aus Sulfophenyl-methylpyrazolon durch Kuppelung mit diazotiertem Anilin. (D.R.P. versagt!) Es ist mir unbekannt, weshalb diese wichtige Erfindung nicht geschützt werden konnte.

Verwendet man an Stelle des Anilins das p-Amidophenol, so erhält man einen sehr alkaliunechten Farbstoff, der jedoch durch Veresterung mit p-Toluolsulfochlorid in einen sehr lichtechten und auch walkechten

[1]) Vgl. D.R.P.A. 20084 B., loc. cit.

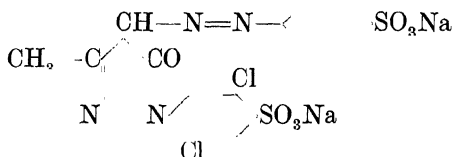
[2]) Vgl. D.R.P.A. 20084 B., loc. cit.; Ann. **246**, 321; Ber. **19**, 3227 (1886).

[3]) D.R.P. 229179 By. X. 840; Ber. **41**, 2355 (1908). [4]) D.R.P. 71261 M. III. 934; Ann. **293**, 69.

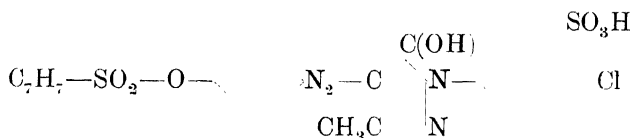
[5]) Ber. **20**, 408 (1887); **25**, 1945 (1892); *Winther*: II, S. 1627.

Wollfarbstoff übergeführt wird, Polargelb 2G[1]). Das Polargelb G[2]) ist ein Diazofarbstoff, der erhalten wird aus m-Tolidin durch einmalige Kuppelung mit 1-Sulfophenylmethylpyrazolon, darauffolgender Kuppelung mit Phenol und schließlicher Veresterung mit p-Toluolsulfochlorid oder irgendeinem Arylsulfochlorid.

Das Xylengelb 3G[3])

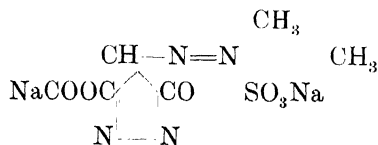
CH—N=N—⟨ ⟩SO₃Na
CH₃—C⟨ ⟩CO Cl
N N⟨ ⟩SO₃Na
Cl

Hellgelbes Pulver:
in H_2O grünstichig gelb;
mit NaOH rotstichig gelb;
in H_2SO_4 grüngelb.
$\lambda = 425{,}0$ im Ultraviolett.

entsteht nach *M. Böniger* aus Diazosulfanilsäure und dem Pyrazolon, welches aus der Dichloranilinsulfosäure 2.5.4[4]) und Acetessigester gewonnen wird. Das Guinea-Echtgelb ist die Kombination des gleichen Pyrazolons mit o-Toluidinsulfosäure, während das Erioflavin R[5]) aus der p-Toluidin-o-sulfosäure entsteht. Die ortho-Sulfogruppe erhöht die Lichtechtheit ungemein, so daß derartige Farbstoffe zu den allerechtesten der ganzen Farbenchemie gerechnet werden müssen. Das Polargelb 5G[1]) läßt sich darstellen aus p-Amidophenol (diazotiert) und dem Pyrazolon aus p-Chloranilin-m-sulfosäure und nachfolgender Veresterung:

C_7H_7—SO_2—O—⟨ ⟩—N_2—C(OH) N—⟨ ⟩ SO_3H
CH₃C N Cl

Braungelbes Pulver:
in H_2O reingelb;
in H_2SO_4 gelb;
in Alkohol gelb, HCl fällt daraus gelbbraun.

Das Hydrazingelb SO von *Griesheim Elektron* entsteht aus Anilin und 1-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, das Normalgelb 3GL[6]) aus der gleichen Pyrazoloncarbonsäure und m-Xylidin-o-sulfosäure:

CH₃
CH—N=N CH₃
NaCOOC⟨ ⟩CO SO₃Na
N——N

SO₃Na

Gelbes Pulver:
in H_2O gelbe Lösung;
in H_2SO_4 orange.

Die Farbstoffe aus diazotierter Primulinsulfosäure und den verschiedenen Pyrazolonen sind nicht lichtecht und haben keine Bedeutung,

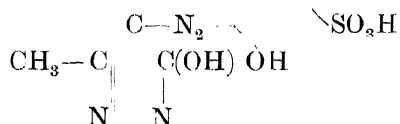
[1]) D.R.P. 270831 G. XI. 391 und D.R.P. 286091 G. XII. 318. [2]) D.R.P. 261047 G. XI. 389.
[3]) D.R.P. 222405 S. IX. 1183, vgl. D.R.P. 225319 S. X. 799. [4]) Ber. 38, 3513 (1905).
[5]) Vgl. D.R.P. 193141 G. E. IX. 303 und D.R.P. 193142 G. E. IX. 304.
[6]) D.R.P. 175290 M. VIII. 558 und D.R.P. 176954 M. VIII. 558.

(Dianilgelb R, 3G, 2R und Dianilorange, siehe *Schultz*: Farbstofftabellen).

Interessanter sind die unlöslichen oder auch schwerlöslichen Pyrazolonfarben aus Anilin oder Toluidin und Pyrazolonen, die sehr lichtechten Pigmentchromgelb L[1], M (1904) und Pigmentechtgelb R[2]) (aus o-Toluidin-p-sulfosäuren), die Marke S aus einer Amidosulfocarbonsäure, sowie die Farbstoffe aus Acetessigsäureanilid, gekuppelt mit o-Nitroanilin, Pigmentfarbstoffe von bedeutender Echtheit[3]), (Radialgelb[4]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik].

Hierher gehören auch die echten Pyrazolonlackfarbstoffe aus α-Diazoanthrachinon mit Acetessigester[4]) oder Acetessigaryliden[5]).

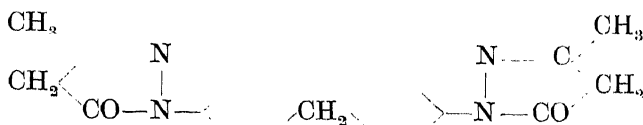
Interessant ist noch das Eriochromrot B[6]) von *Traugott Sandmeyer* und *Hans Hagenbach*, ein Farbstoff, erhalten aus der 1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure und Phenylmethylpyrazolon.

```
         C—N₂ · ·          \SO₃H
CH₃—C‖      C(OH) OH
     ‖       |
     N       N
```

Die Marke G ist der Farbstoff aus Sulfophenylmethylpyrazolon. und Nitroamidokresol
λ in H_2SO_4 = 5490,
λ in H_2SO_4 + Borsäure 5540, 5200.

(Eriochromrot B) Braunrotes Pulver: in H_2O gelbrot; HCl fällt scharlach; in H_2SO_4 fuchsinrot.

Dieses Produkt gibt unschöne rotorange Töne, die sich mit Chromisalzen nachbehandeln lassen oder auch in der Form des leichtlöslichen Komplexlackes (Neolanfarbstoff) gefärbt werden können. Das Rot ist ein gutes verhältnismäßig sehr reines Blaurot, das beste der Chromlackfarben dieser Art.

Die Gruppe der Pyrazolonfarben, die bis heute über 100 Patente (D.R.P.) umfaßt, scheint ziemlich abgeschlossen zu sein, obschon immer noch neue Beobachtungen unter Patentschutz gestellt werden. An Stelle des einfachen Pyrazolons werden neuerdings die Dipyrazolone[7]) verwendet, hergestellt aus Diamidodiphenylmethan und Derivaten, z. B.

```
CH₃                                          CH₃
            N                        N—— C
CH₂<        |                        |       CH₂
    CO—N—<          >CH₂<        >—N—CO
```

Ferner hat z. B. die Gesellschaft für chemische Industrie gefunden, daß das Pyrazolon aus 2.6-Amino-p-cymolsulfosäure[8]) (2-Methyl-3-sulfo-5-isopropyl, p-Cymol ist ein Nebenprodukt der Sulfitcellulose-Industrie) mit

[1]) D.R.P.A. F. 18913 M. VIII. 732. [2]) D.R.P. 152862 M. VII. 461. [3]) D.R.P. 257488 M. XI. 452.
[4]) D.R.P. 295025 B. XIII. 562. [5]) D.R.P. 297185 B. XIII. 562.
[6]) D.R.P. 165743 G. VIII. 663 und D.R.P. 168123 G. VIII. 664.
[7]) D.R.P. 264287 A. XI. 375. [8]) D.R.P. 379613 *Ciba* XIV. (1922), 965.

diazotiertem Anilin ein Echtlichtgelb gibt, dessen Farbton mit jenem des alten Tartrazin identisch ist. Der Farbstoff ist lichtechter und egalisiert bedeutend besser. Ob er dagegen ebenso walkecht ist, scheint fraglich.

Gewisse Aussichten bietet noch die Verwendung von Phenylmethylpyrazolon und dessen Derivaten zur Darstellung chromierbarer Azofarbstoffe (o-o-Dioxyazoverbindungen). Vergleiche die neueren Arbeiten in *Friedlaender*, XII und XIII.

Patentregister der Pyrazolonfarbstoffe.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
26429	Knorr	Darst. von Phenylmethylpyrazolon (Antipyrin)	I. 208	1883
34294	B.	Kond. v. Dioxyweinsäure m. Hydrazinen	I. 558	1885
71261	M.	Darst. v. Amidopyrazolon	III. 934	1892
152862	M.	Pyrazolon mit o-Toluidinsulfosäure, Lacke	VII. 461	1903
165743	Gy.	Phenylmethylpyrazolon m. 1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure	VIII. 663	1904
168123	Gy.	Pyrazolon gekuppelt m. o-Amidonaphtholsulfos.	VIII. 664	1905
175290	M.	Pyrazoloncarbons. m. m-Xylidin-o-sulfosäure	VIII. 558	1905
176954	M.	Sulfophenylmethylpyrazolone z. B. mit m-Xylidin-o-sulfosäure usw.	VIII. 558	1905
193141	G. E.	Sulfopyrazolon mit o-Chloranilin u. Deriv.	IX. 303	1906
193142	G. E.	Sulfopyrazolon mit o-Chloranilinsulfosäure	IX. 304	1906
222405	S.	Sulfodichlorphenylmethylpyrazolon u. Farbst.	IX. 1183	1908
225319	S.	„ m. $2NH_2.1SO_3H$-naphthalin	X. 799	1908
229179	By.	Kupplg. v. Diazoverbg. mit Diketonen und Kondensation mit Hydrazinen z. Pyrazolonfarbst.	X. 840	1909
229525	B.	Tartrazin aus Amidosulfo-m-Xylidin	X. 797	1908
257488	M.	Diazoverbg. mit Acetessiganilid, Lacke	XI. 452	1909
261047	Gy.	Pyrazolon-disazofarbstoffe (m. OH) verestert mit p-Toluolsulfochlorid	XI. 389	1912
264287	A.	Verwendg. v. Dipyrazolonen f. Farbst.	XI. 375	1912
270831	Gy.	Pyrazolondiazofarbstoffe wie 261047	XI. 391	1912
286091	Gy.	Verwendg. v. Arylsulfosäureamidophenylester, s. Pyrazolonfarbstoffe	XII. 318	1913
295025	B.	Kondens. v. Diazo-amidoanthrachinon m. Acetessigester	XIII. 562	1914
297185	B.	Kondens. v. Diazo-amidoanthrachinon m. Acetessigaryliden	XIII. 562	1914
379613	Ciba	Pyrazolonfarbst. aus 2.6-Aminocymolsulfosäure	XIV. —	1922
		D.R.P.-Anmeldungen.		
B. 8432	Bennert	Tartrazindarstellg. in saurer Lösg. mit H_2S	II. 476	1888
B. 20084	B.	Pyrazolonfarbst. aus Oxalessigester u. Hydrazinen, Kuppelung mit Azokomponenten	V. 502	1896
F. 18913	M.	Pyrazolon mit Anilin, Lacke, Homologe	VIII. 732	1904
F. 26872	By.	Tartrazin mit o-Phenylhydrazinsulfosäure	X. 798	1910
F.P.		**Franz. Patente.**		
411192	By.	Tartrazin aus o-Phenylhydrazinsulfosäure		1909

Fünftes Kapitel.

Thiazolfarbstoffe.

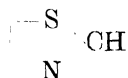
(Thiobenzenylfarbstoffe.)

„Primulinfarbstoffe."

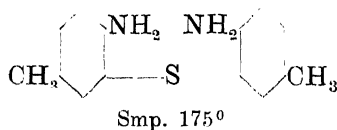
Die Thiazolfarbstoffe, genau wie die Stilbenfarbstoffe, bilden eine kleine, aber dennoch wichtige Gruppe der künstlichen Farbstoffe. Auch hier sind nur noch ganz wenige der vielen Produkte, die im Laufe der Zeit bekannt wurden, im Handel anzutreffen, aber diese sind, wie die Sonnengelb oder das Chrysophenin, sehr wichtige unentbehrliche Hilfsmittel des Färbers geblieben.

Wir unterscheiden heute eine größere Anzahl von verschiedenen Typen der Thiazolfarbstoffe, die oft zusammen mit andern Gruppen behandelt werden. Es sollen hier aber der Vollständigkeit halber alle Thiazolderivate gemeinsam behandelt werden, ohne Rücksicht darauf, ob man sie auch in andere Gruppen, wie Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe usw. einreihen könnte. Dagegen soll bei den anderen Gruppen jeweils auf das Thiazolgebiet hingewiesen werden.

Der erste Farbstoff, welcher einen Thiazolring:

—S
 CH
N

enthält, war das Primulin, erfunden im Jahre 1887 von *Arthur Green*, und als Geheimprodukt zuerst von der Firma *Brooke Simpson & Spiller* in den Handel gebracht. *Traugott Sandmeyer*, der damals eben daran war, ein Engagement in der Technik anzunehmen, brauchte wenige Tage, um die Zusammensetzung des Produktes zu ermitteln, indem er dasselbe einfach mit Zinkstaub destillierte und daraus das Thio-p-toluidin[1]) von der Formel:

NH_2 NH_2
CH_3—S—CH_3

Smp. 175°

isolierte. Die Firma *J. R. Geigy* brachte in der Folge das gleiche Produkt auf den Markt, welches sie mit Polychromin bezeichnete. Primulin (Polychromin usw.) ist die Sulfosäure des bis-Dehydrothiotoluidins. Man stellt es durch Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel dar[2]). Die dabei erhaltene Base macht man durch Sulfuration mit rauchender Schwefelsäure wasserlöslich, so daß das Primulin folgende Formel hat:

---

[1]) D.R.P. 35790 *Dahl* I. 535; Ber. 4, 393 (1871); Ber. 20, 664 (1887).

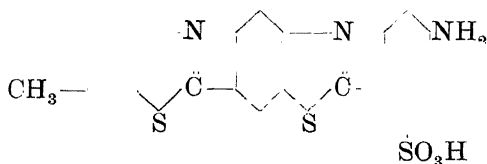
[2]) D.R.P. 47102 *Dahl* II. 290; D.R.P. 50525 By. II. 291; Ber. 22, 424 (1889); Ber. 22, 968 (1889); C. Soc. 55, 227 (1889).

Arthur G. Green

geb. 1864

Erfinder des Primulins und Entdecker der Diazo-Entwicklerfarbstoffe.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

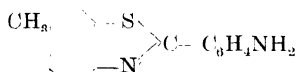
$$\mathrm{CH_3}-\underset{\mathrm{S}}{\overset{\mathrm{N}}{\langle\rangle}}\mathrm{C}-\underset{\mathrm{S}}{\overset{\mathrm{N}}{\langle\rangle}}\mathrm{C}-\langle\rangle\mathrm{NH_2}$$

$$\mathrm{SO_3H}$$

Die Stellung der SO_3H-Gruppe ist fraglich!

Die genauere Darstellungsmethode ist an anderen Orten eingehend beschrieben[1]). Man erhält neben der Primulinbase, die ich als bis-Dehydrothiotoluidin bezeichne, noch verschiedene Einwirkungsprodukte des Schwefels auf p-Toluidin, welche sich immer in den Schmelzen vorfinden, die man nicht in einer Richtung leiten kann, ob man niedrig oder hoch schwefelt. Niemals gelingt es, nur ein einziges Schwefelungsprodukt zu erhalten, und die Nachprüfung der Patente, welche behaupten, daß man auf diese oder jene Art nur ein einziges Produkt erhalte, deutet auf absichtliche oder unabsichtlicher Täuschung hin[2]).

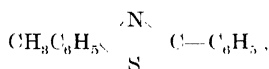
Dagegen ist es ein leichtes zu zeigen, daß in der Tat fast immer drei Reaktionsprodukte erhalten werden (Thio-p-toluidin, Dehydrothio-p-toluidin und bis-Dehydrothio-p-toluidin oder Primulin), wenn man ungefähr 2 Mol. p-Toluidin und 4 Mol. Schwefel bei 180 bis 220° aufeinander einwirken läßt.

Anmerkung. Das Dehydrothio-p-toluidin

$$\mathrm{CH_3}\langle\rangle\!\!\begin{array}{l}-\mathrm{S}\\-\mathrm{N}\end{array}\!\!>\mathrm{C}-\mathrm{C_6H_4NH_2}$$

Ber. 12, 330, 424, 1067 (1889).

läßt sich destillieren; es krystallisiert aus Alkohol in gelben glänzenden Nadeln (Smp. 191°). Die Lösungen fluorescieren intensiv blau.

Durch Entamidierung entsteht daraus das *Hofmann*sche Benzenylamidophenylmercaptan

$$\mathrm{CH_3C_6H_3}\!\!\begin{array}{c}\mathrm{N}\\ \\ \mathrm{S}\end{array}\!\!\mathrm{C}-\mathrm{C_6H_5}\,,$$

Ber. 22, 2359 (1879)

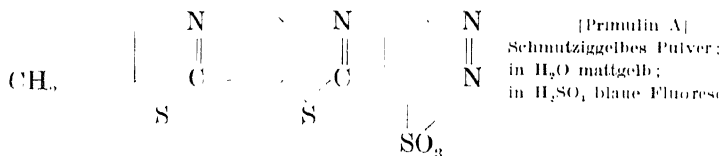
womit die Konstitution bewiesen ist.

Die Trennung der drei erhaltenen Basen ist sehr leicht. Man kann das Thiotoluidin und das Dehydrothio-p-toluidin leicht mit Alkohol aus der pulverisierten Schmelze herauslösen und bemerkt, daß der unlösliche Rückstand, mit Natriumnitrit in starker Schwefelsäure diazotiert, ein Molekulargewicht von ca. 370 hat. Es ist also ein Irrtum, anzunehmen, daß sich sehr viele p-Toluidinmoleküle zu einer langen Kette von Thiazolringen kondensieren, die Analyse beweist das Gegenteil. Nur durch sehr starke Schwefelung gelingt es, die eigentliche Primulinbase in noch höhere Kondensationsprodukte zu verwandeln, die aber keine salpetrige Säure mehr aufnehmen. Es scheint also, daß schon das Primulin oder das bis-Dehydrothiotoluidin das letzte Amidothiazolderivat darstellt. Bei stärkerer

[1]) *Fierz*: Farbenchemie III, S. 163. [2]) Vgl. D.R.P. 53938 *Cass.* II. 293.

Einwirkung des Schwefels scheint dieser, wie Sauerstoff, thionierend zu wirken, wobei farbschwache, hellgelbe Farbstoffe entstehen, welche von *Kalle* als Chrominbasen (vgl. z. B. Chromin G) bezeichnet wurden [1]). Sie färben gleich dem Primulin, nur schwächer, und wurden wohl nie auf den Markt gebracht.

Um so wichtiger ist das Primulin und dessen niedrigeres Analogon. Beide Substanzen haben in der Farbenindustrie eine sehr interessante Verwendung gefunden, und es ist möglich, daß noch weitere Derivate erscheinen werden.

Das Primulin ist bekannt durch seine Eigenschaft, in der Form seines neutralen Alkalisalzes Baumwolle in außerordentlich rein gelben Tönen anzufärben, die leider gegen Säure, Alkali und Licht sehr unecht sind. Trotzdem verwendet man das Primulin noch viel, um gewisse Gelbtöne, sogar auf Holzwaren (Spielsachen) zu erzeugen, die man auf andere Art überhaupt nicht in dieser Reinheit erhalten kann. Schon *A. Green* machte die außerordentlich wichtige Beobachtung [2]), daß sich das farbschwache Primulin in Substanz, aber auch auf der Faser leicht diazotieren läßt und die Diazoverbindung von der Formel:

läßt sich genau wie jede andere normale Diazokomponente mit allen möglichen Aminen und Phenolen kuppeln. Zu bemerken ist, daß der Primulin-Diazokörper außerordentlich lichtunbeständig ist, aus diesem Grunde können sogar unegale Färbungen entstehen. Als besonders wichtig erwies sich die auf der Faser erhaltene Kombination mit β-Naphthol, das Primulinrot, das, wennschon wenig schön und sehr mäßig lichtecht, dennoch wegen der guten Wasch- und Säureechtheit bis heute viel zum Rotfärben von vegetabilischen Materialien verwendet wird. Die mangelhafte Lichtechtheit wäre nicht einmal so hinderlich, da man noch viel unechtere Farbstoffe in enormen Quantitäten verbraucht (Kongo), dem Färber ist besonders die unansehnliche Rotnuance und auch die Nichtätzbarkeit unerwünscht. Primulin läßt sich nicht weiß, sondern nur gelb ätzen, und dieses Gelb ist, wie das Primulin selbst, sehr unecht.

Das Primulin hat zu Baumwolle keine starke Affinität. Es zieht aus salzfreiem Bade, wie *P. Ruggli* mit *S. M. Pestalozzi* gefunden hat, aus mäßig konzentrierter Flotte nur zu 15 % aus, und in Gegenwart von Glaubersalz zu 41 %. Congorot zieht vergleichsweise zu 35 und 63 % auf. Das Dehydrothiotoluidin zieht als Sulfosäure fast gar nicht auf (0,5 %).

Kuppelt man das Primulin mit einem Diamin, wie z. B. m-Phenylen- oder Toluylendiamin (Alkalibraun), so entstehen Gelbbraun- bis Rotbraun-

[1]) D.R.P. 61204 K. III. 750. [2]) loc. cit.

nuancen von gerade der Rotnuance, wie sie der Färber wenig braucht; mit Äthyl-β-naphthylamin entsteht ein Bordeaux (Primulinbordeaux). Daher sind die meisten Azofarbstoffe des Primulins von geringer Bedeutung geblieben, obschon sie wegen der obenerwähnten Waschechtheit immer wieder von Zeit zu Zeit lanciert werden. Der Grund, weshalb sich das Primulin immer noch auf dem Markte behauptet und bis auf weiteres auch behaupten wird, liegt darin, daß es heute ein lästiges Nebenprodukt des heute viel mehr gebrauchten, einfachen Dehydrothio-p-toluidin geworden ist. Früher war, wie erwähnt, Primulin das Hauptprodukt, und das Dehydrothio-p-toluidin wurde als Nebenprodukt mit Schwefel wieder zu Primulin verschmolzen. Man trennt die beiden Analogen mit Alkohol[1]) oder mittels des Ammoniaksalzes, indem das niedrigere Molekulare ein sehr schwer lösliches Ammoniumsalz bildet. Noch einfacher ist die Trennung der Natronsalze, die ich anderswo beschrieben habe[2]), wenn sie auch nicht so genau ist wie die erstgenannten Methoden. Alles was bis jetzt über die Schwefelderivate des p-Toluidins gesagt wurde, gilt fast ausnahmslos auch für die entsprechenden Xylidin- und Cumidin-Verbindungen[3]).

Das Dehydrothiotoluidin gibt mit Aminen und Naphtholen sehr ähnliche Farbstoffe wie die Primulinbase, die sich merkwürdigerweise durch eine größere Stärke und durch schönere Nuance auszeichnen. Auch ist das Dehydrothiotoluidin in der Form seines sulfosauren Salzes sozusagen farblos, so daß sich Azofarbstoffe, die daraus hergestellt werden, vollkommen weiß ätzen lassen. Die Dehydrothio-p-Toluidinsulfosäure zieht im Gegensatz zum Primulin nur spurenweise auf Baumwolle (*P. Ruggli* und *S. Pestalozzi*, Diss. Zürich 1925). Besonders wichtig sind die reinen Rot- und Rosatöne, die man erhält, wenn der Diazokörper mit α-Naphtholdisulfosäuren gekuppelt wird. Die reinsten Töne erhält man durch Anwendung der ε-Säure[4])

SO_3H OH

$^3SO_3H$

1-Naphthol-3.8-Disulfosäure oder ε-Säure.

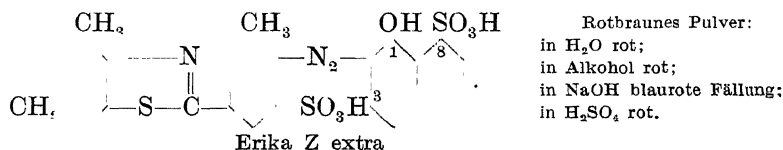
welche verhältnismäßig recht lichtechte reine Rosatöne ergibt. Erikarot, Diaminrosa usw. Die *A. G. F. A.* brachte lange Zeit als patentierte Spezialität ihr Erika Z extra in den Handel, ein Holomoges des Dehydrothio-p-Toluidins, in welchem das p-Toluidin durch m-Xylidin (Smp. 107°) ersetzt ist[5]):

CH_3 CH_3 OH SO_3H

N —N_2— 1 8

CH_3 —S—C— SO_3H 3

Erika Z extra

Rotbraunes Pulver:
in H_2O rot;
in Alkohol rot;
in NaOH blaurote Fällung;
in H_2SO_4 rot.

1) Vgl. D.R.P. 47102 loc. cit.
2) *Fierz*: Farbenchemie III, S. 161.
3) Ber. 22, 582 (1889), F.P. 192852 *Dahl* 1888 und F.P. 193253 *Cass*. 1888.
4) D.R.P. 45776 A. II 253; Ber. 22, 3330 (1889).
5) D.R.P. 63951 A. III. 762.

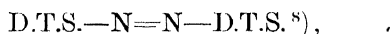
Erika 2 GN, auch Direktrosa, ist das der Marke Z entsprechende Toluidinderivat.

An Stelle der ε-Säure verwendet man zur Kuppelung auch γ-Säure (Erika G, GN), Amido-R-Säure (Salmrot), β-Naphthol-S-Säure (2.6-Säure von *Schäffer*) (Eminrot), 1-Naphthol-3-sulfosäure[1]) (Geranin G), 1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure[1]) (Brillantgeranin) oder 1-Naphthol-8-chlor-3.6-disulfosäure[2]) (Diaminrosa) usw., doch erreichen diese Kombinationen nicht die Bedeutung des Erika Z extra.

Geht man von diazotiertem Primulin oder Dehydrothio-p-Toluidinsulfosäure aus, so erhält man, je nach der Azokomponente, ebenfalls eine Serie von orangen bis roten Farbstoffen. P + m-Phenylendiamindisulfosäure ergibt das Baumwollorange G[3]), mit Nevile-Winther-Säure das Rosophenin SG[4]) und mit Schäffer-Säure das Thiazinrot G[4]), während die D.T.S. mit den beiden letzten Naphtholsulfosäuren Thiazinrot GN und R liefert; kuppelt man Salicylsäure, so entsteht das Oriolgelb[1]) oder Baumwollgelb R; es wird mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt und ist gut waschecht und ziemlich chlorecht.

Neben den eigentlichen Azofarbstoffen aus Dehydrothio-p-toluidin fabriziert man noch zwei Produkte, gelbe Farbstoffe, von großer Bedeutung.

Wird eine Lösung von dehydrothio-p-toluidinsulfosaurem Natron bei 20^0 mit Hypochlorit oxydiert, bis dieses eben vorwaltet, so erhält man das Naphthamingelb NN oder Chloramingelb[5])[7])

D.T.S.—N=N—D.T.S.[8]),

Braungelbes Pulver: in H_2O gelb; in H_2SO_4 blutrot

ein absolut chlorechtes und für Baumwolle wohl das lichtechteste Direktgelb.

Der zweite wichtige Farbstoff ist das Thiazolgelb, Claytonyellow oder Mimosa

D.T.S.—N=N—NH—D.T.S.,

Gelbbraunes Pulver: in Wasser gelb; in H_2SO_4 braungelb

ein außerordentlich unechtes, aber reines und starkes Gelb, das für billige Textilwaren viel gebraucht wird; die Unechtheit namentlich gegen Alkalien ist so groß, daß es als Indicator, Reagens auf freies Alkali, verwendet wird (Thiazolpapier).

Für die Darstellung existieren zwei Methoden. Nach der wichtigeren kuppelt man diazotierte Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure mit undiazotierter Säure in ammoniakalischer Lösung[6])[7]). Das gleiche Produkt entsteht nach der zweiten Methode durch Einwirkung von Ammoniak auf diazotierte Dehydrothio-p-Toluidinsulfosäure[9]).

Natürlich kann man auch aus dem eigentlichen Primulin diese beiden letzten Farbstoffe darstellen[10]), doch sind sie in der Nuance viel röter und

---

[1]) D.R.P. 73349 By. III. 759 und D.R.P. 73251 By. III. 761.

[2]) D.R.P. 96768 By. III, 845 und D.R.P. 79055 *Cass.* III. 526.

[3]) D.R.P. 73369 B. III, 745.

[4]) D.R.P. 48465 *Dahl* II. 294.

[5]) D.R.P. 65402 By. III. 752, Die Oxydation läßt sich auch mit PbO_2, $K_3[Fe(CN)^6]$ ausführen.

[6]) D.R.P. 53935 By. II. 296.

[7]) Näheres über die Darstellung siehe *Fierz-David*: Farbenchemie III, S. 166ff.

[8]) Das Naphthamingelb NN läßt sich leicht durch Kochen mit $TiCl_3$ spalten. Anders lautende Angaben sind unrichtig.

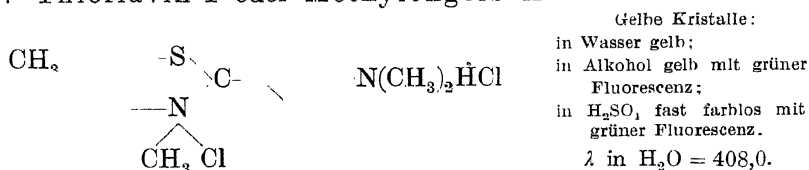
[9]) D.R.P. 53666 Gy. II. 297 und D.R.P. 56593 Gy. III. 747.

[10]) Pat. loc. cit.

schwächer; die Homologen des Dehydrothio-p-toluidins liefern wiederum reine Gelb, sind aber zu teuer.

Die letzten Vertreter dieser Gruppe sind die Alkylierungsprodukte der „Primuline". Thioflavin T oder Methylengelb H

CH_3 -S- >C- N$(CH_3)_2$HCl
—N
CH_3 Cl

Gelbe Kristalle:
in Wasser gelb;
in Alkohol gelb mit grüner Fluorescenz;
in H_2SO_4 fast farblos mit grüner Fluorescenz.
λ in $H_2O = 408,0$.

wird erhalten durch Methylierung von Dehydrothio-p-toluidin mit CH_3OH und HCl oder H_2SO_4 im Autoklaven[1]). Es ist ein basischer Farbstoff von rein grüngelber Nuance und mäßigen Echtheiten. Er ist dampfecht im Gegensatz zum Auramin und wird ausschließlich im Baumwolldruck verwendet.

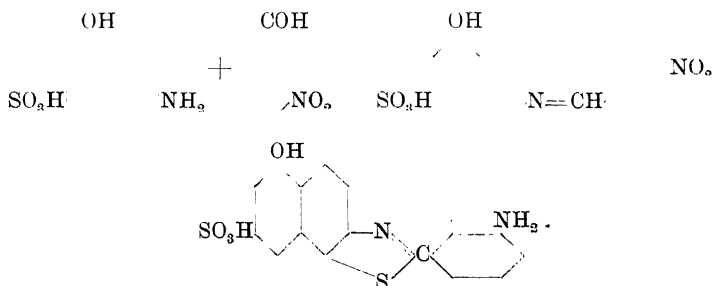
Thioflavin S ist die entsprechende Sulfosäure. Sie wird erhalten durch Sulfuration von Thioflavin T oder durch Methylierung (Äthylierung) von Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, wobei zu beachten ist, daß nur solche Äthylierungsmittel verwendet werden, die eine Reaktion bei niederer Temperatur zulassen, da sonst die Sulfogruppe abgespalten wird[1]). Das Thioflavin S soll nach *Georgievics* (Hdb. S. 155) identisch mit dem Chromin von *Kalle* sein.

Unter ähnlichen Namen kamen auch die entsprechenden Primulin-Alkylderivate in den Handel, mit diesen ist vielleicht auch identisch das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Primulin (nach *Brook, Simpson and Spiller*). Vgl. die Methylierung mit HCOH nach *Sandmeyer*[2]).

Wie schon erwähnt, ist Primulinrot unecht und von unansehnlicher Nuance. *Fr. Bayer* hat nun im Bestreben, auch auf diesem Gebiete rote Entwicklungsfarbstoffe herzustellen, eine ganz neue echtere Gruppe von Verbindungen gefunden, die Thiazole der J-Säure.

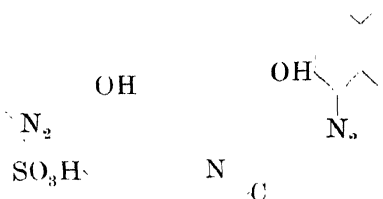
Sie werden erhalten durch Kondensation von Aldehyden mit J-Säure. Es entstehen die entsprechenden Benzyliden-Verbindungen. Beim Erhitzen mit einer konzentrierten Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium tritt Schwefelung und Bildung eines Thiazolringes ein, eventuell vorhandene Nitrogruppen werden selbstverständlich reduziert[3]), z. B.

OH COH OH
+ NO_2
SO_3H NH_2 NO_2 SO_3H N=CH

OH
SO_3H —N >C NH_2.
S

Die Benzylderivate der J-Säure liefern bei der Schwefelung die gleichen Produkte[4]).

[1]) D.R.P 51738 *Cass.* II. 299 und D.R.P. 55333 *Cass.* II. 300. [2]) D.R.P. 75854 Gy. III. 22.
[3]) D.R.P. 165126 By. VIII. 186. [4]) D.R.P. 165127 By. VIII. 188.

Diese neuen Thiazolsulfosäuren lassen sich nun mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen kombinieren, die sich auf der Faser wiederum diazotieren und entwickeln lassen[1], z. B.:

OH OH N$_2$ N$_2$ SO_3H N C

Zu bemerken ist noch, daß die diazotierbare Amidogruppe nicht jede beliebige Stellung haben darf, da sonst bei der Entwicklung eine zu starke Nuancenverschiebung auftritt.

Farbstoffe dieser Art kommen unter dem Namen Diazobrillantscharlach[2]) in den Handel. Sie geben sehr lebhaft rote Färbungen von guter Säure- aber mäßiger Lichtechtheit.

Auch in der Anthrachinonreihe sind Thiazole bekannt, sie haben aber bis heute keine technische Verwendung.

Patentregister der Thiazol-(Primulin)Farbstoffe.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
35790	Dahl	Darst. v. Thio-p-toluidin u. Azofarbstoffen	I. 535	1885
45776	A.	Darst. v. ε-Säure	II. 253	1888
47102	Dahl	Darst. v. Primulinen, Trennung m. Alkohol	II. 290	1888
48465	Dahl	Kuppelung von Primulinen mit Salicylsäure, β-Naphthol- u. -sulfosäuren	II. 294	1888
50525	By.	Darst. v. Primulin u. Homologen	II. 291	1888
51738	Cass.	Alkylierung v. Dehydrothio-p-toluidin	II. 299	1890
53666	Gy.	Einwirkung v. NH_3 auf diazot. Primulin	II. 297	1890
53935	By.	Kuppelung v. diazot. Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure mit sich selbst (undiazot.)	II. 296	1889
53938	Cass.	Darst. v. Dehydrothio-p-toluidin	II. 293	1889
55333	Cass.	Alkylierung v. Dehydro-thio-p-toluidinsulfosäure	II. 300	1888
56593	Gy.	Einwirkung v. NH_3 auf diazot. Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	III. 747	1890
61204	K.	Schwefelung v. Dehydrothio-p-toluidin	III. 750	1891
63951	A.	Kuppelung v. Dehydrothio-m-xylidin m. ε-Säure	III. 762	1888
65402	By.	Oxydation v. Dehydrothio-p-toluidin	III. 752	1891
73251	By.	Kuppelung v. Dehydrothio-p-toluidin m. Oxynaphthalin-mono- u. -disulfosäuren	III. 761	1893
73349	By.	Kuppelung v. Dehydrothio-p-toluidin m. Oxynaphthalin-mono u. -disulfosäuren	III. 759	1893
73369	B.	Kuppelung v. Primulin m. m-Phenylendiamindisulfosäure	III. 745	1893

[1]) D.R.P. 166903. By. VIII. 695.

[2]) Unter dem gleichen Namen (andere Marken) bringt *Bayer* andere Säurederivate (Harnstoffe, Halbharnstoffe, siehe diese) in den Handel.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
75 854	Gy.	Methylierung v. aromat. Basen m. HCOH	III. 22	1891
79 055	Cass.	Darstell. v. 1.8.3.6-Oxychlornaphthalindisulfos.	IV. 526	1893
96 768	By.	Kuppelung v. diazot. Primulinen m. 1.8.3.6-Oxychlornaphthalindisulfosäure	IV. 845	1894
165 126	By.	Darstell. v. Thiazolen der J-Säure	VIII. 186	1904
165 127	By.	Darstell. v. Thiazolen der J-Säure	VIII. 188	1904
166 903	By.	Farbstoffe aus den J-Säure-Thiazolen	VIII. 695	1904
F.P.				
192 852	Dahl.	Schwefelung v. m-Xylidin	—	1888
193 253	Cass.	Schwefelung v. Cumidin u. m-Xylidin	—	1888

Sechstes Kapitel.

Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe enthalten alle mindestens eine Azogruppe (—N=N—) welche die Farbigkeit dieser Verbindungen bedingt (Chromophor). Sie entstehen durch verschiedene Reaktionen, von denen aber nur eine von besonderer Bedeutung ist, die sogenannte Kuppelungsreaktion, während die beiden anderen technischen Methoden, nämlich die Bildung durch Kondensation von Arylhydrazinen mit o-Diketonen und die merkwürdige Oxydation eines Amines mit Natriumhypochlorit nur beschränkte Bedeutung erlangt haben. Diese beiden letztgenannten Bildungsweisen sind unter Tartrazin und Naphthamingelb N. N. beschrieben.

Verbindungen, welche Azogruppen enthalten, sind meist nur dann intensiv gefärbt, wenn sie noch basische oder saure Radikale enthalten (Auxochrome). Auch hier hat sich, wie bei den Nitrofarbstoffen, der Begriff Auxochrom im Laufe der Zeit verändert, indem es sich gezeigt hat, daß nicht nur Hydroxyl- und Amidogruppen eine farbvertiefende Wirkung ausüben können, sondern auch eine ganze Reihe von andern Radikalen, wie z. B. SO_3H, Halogen, CH_3, —CH=CH— (Äthylen) usw. Im allgemeinen enthalten aber die meisten Azofarben neben dem Chromophor Auxochrome im Sinne der *Witt*schen Definition.

Konstitution der Azofarbstoffe.

Die Frage nach der Konstitution der Azofarben hat eine große Reihe von ausgezeichneten Forschern beschäftigt, ohne daß eine einwandfreie Beantwortung möglich wäre.

Wir wissen, daß Azofarbstoffe nicht aus rein aliphatischen Kohlenstoffverbindungen entstehen, daß dagegen Azokörper zusammengesetzt aus

aliphatischen und aromatischen Radikalen richtig färbende (intensiv absorbierende) Verbindungen geben.

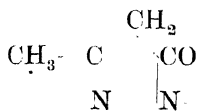
1. Azomethan

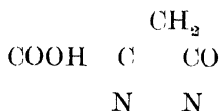
$CH_3 - N_2 - CH_3$ keine Farbstoffe gebend,

2. Azetessigsäureanilid

$CH_3 - CO - CH_2 - CO - NH - C_6H_5$ verbindet sich mit Diazoniumsalzen zu Farbstoffen.
Smp. 85°
Knorr: Ann. 236, 75 (1886). D.R.P. 281449 (1913) XII. 340 (110).

3. Phenylmethylpyrazolon und Phenyl-carboxyl-pyrazolon

$$CH_3 - C \quad CH_2 \quad CO \qquad N \quad N - C_6H_5$$

Smp. 127°
Knorr: Ann. 237, 146 (1887).

$$COOH - C \quad CH_2 \quad CO \qquad N \quad N - C_6H_5$$

Smp. 250° unter Zersetzung
Wislicenus: Ann. 246, 322 (1888).

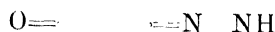
geben die wichtigen Pyrazolonazofarbstoffe, welche unter dieser Benennung beschrieben sind.

4. Aryl N_2—Aryl.

Eigentliche Azofarben, welche aber, wie oben bemerkt, fast ohne Ausnahme ein oder mehrere Auxochrome enthalten müssen.

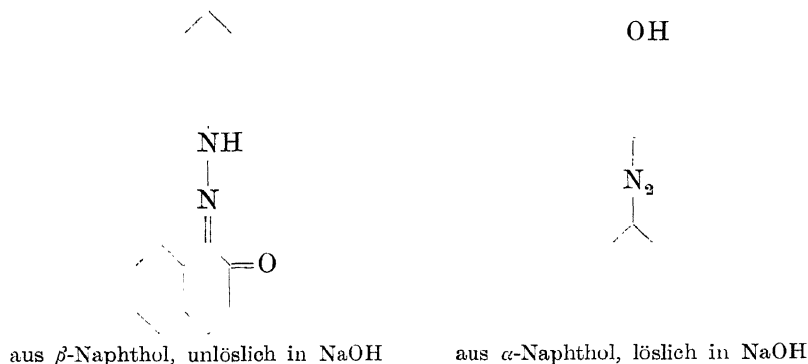
Die Diskussion, welche sich auf chemische Reaktionen und spektroskopische Beobachtungen stützt, dreht sich zum großen Teil um die Frage:

Sind die Azofarbstoffe (und Azokörper) Substanzen von der Formel $X - N_2 - X$, oder sind es Chinonhydrazone:

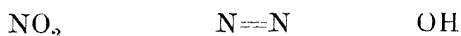
$$O = \qquad = N - NH$$

Die Tatsache, daß Azobenzol nur schwach gefärbt ist, während Oxyazobenzol stark farbig ist, hat zu dieser Meinungsverschiedenheit geführt. *A. Hantzsch* hat in einer langen Reihe von Versuchen meist optischer Art den Schluß gezogen, daß die Azokörper im freien Zustande Hydrazone darstellen, daß dagegen der starke Farbenumschlag bei der Salzbildung (HCl-Salz bei Amidoazokörpern und Na-Salz bei Oxyazokörpern) auf die Entstehung des richtigen Azokörpers schließen lasse. *K. Auwers* kommt an Hand eines ebenfalls bedeutenden Materials zum Schlusse, daß immer Azokörper vorliegen.

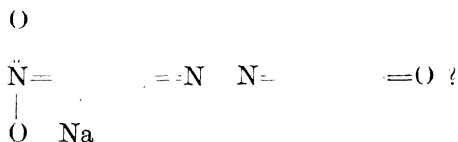
Auf Grund rein chemischen Verhaltens scheint es möglich, daß sich die verschiedenen Verbindungen nicht gleichartig verhalten, und die Frage, ohne entschieden zu sein, hat gegenwärtig mehr akademisches Interesse.

Bemerkenswert ist immerhin, daß der Azokörper aus β-Naphthol und diazotiertem Anilin unlöslich in Alkali ist, was auf die Hydrazonformel schließen ließe, während der entsprechende α-Naphtholfarbstoff löslich ist:

aus β-Naphthol, unlöslich in NaOH   aus α-Naphthol, löslich in NaOH

Es scheint aber, daß auch beim β-Naphthol die Azoform zum Teil beständig ist, indem der Farbstoff aus 1.2-Naphthochinon und Phenylhydrazin zum Teil wenigstens in Natronlauge löslich ist.

Ferner löst sich der Farbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin und Phenol

NO_2 N=N OH

mit intensiver Farbe in Natronlauge, woraus auf die Bildung einer Chinonhydrazon-Nitrosäure geschlossen wird:

O
N= =N N= =O ?
O Na

Analog wird angenommen, daß das Amidoazobenzol als Azokörper gelb sei, daß dagegen sein graphit-stahlblaues Chlorhydrat chinoid sei:

$$-N{=}N- \quad -NH_2 \xrightarrow{HCl} \quad \overset{H}{N}-N= \quad =NH(ClH).$$

Diazoniumsalze und die sich daraus bildenden Azokörper.

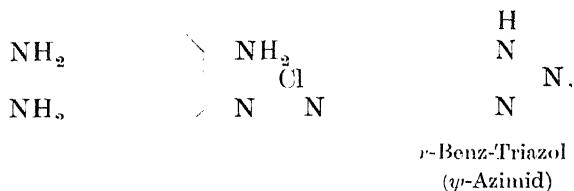
Aromatische Amine lassen sich mit wenigen Ausnahmen [1]) in die von *Peter Grieß* entdeckten Diazoniumsalze überführen.

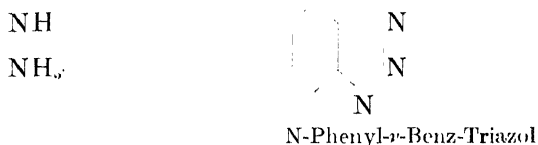
Zu diesem Zwecke behandelt man die Amine mit salpetriger Säure ($NaNO_2$) in Gegenwart eines Überschusses an Mineralsäure. Organische Säuren genügen nur in seltenen Fällen. Fast alle Diazoniumsalze sind leicht löslich in Wasser und bis ca. 20° beständig [2]). α-Amidoanthrachinon gibt vermutlich kein normales Diazoniumsalz, sowie auch die o-Diamine, welche in Azimide (viz. Triazole) übergehen:

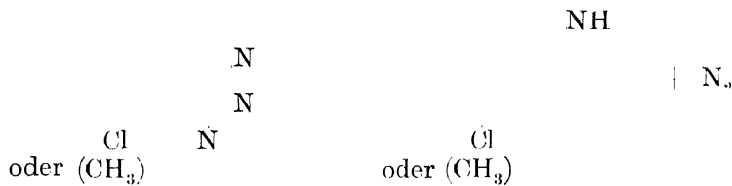
[1]) Ausnahmen sind z. B. die o-Amidophenole, welche innere Anhydride bilden, die sich jedoch praktisch genau wie Diazoniumsalze verhalten. Darstellung siehe *Fierz*: „Farbenchemie", S. 117, 3. Aufl.

[2]) Darstellung siehe *Fierz*: „Grundlegende Operationen der Farbenchemie", S. 117 ff., 3. Aufl.

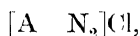
NH$_2$ NH$_2$ H
Cl N
NH$_2$ N N N.
N

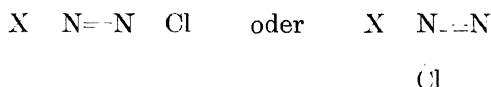
v-Benz-Triazol
(ψ-Azimid)

Analog verhalten sich die Verbindungen vom Typus:

N-Phenyl-*v*-Benz-Triazol

Derartige Verbindungen sind oft sehr beständig und gehen bei höherem Erhitzen fast quantitativ in Carbazole über, z. B.:

N NH
N N$_2$
Cl N Cl
oder (CH$_3$) oder (CH$_3$)

Rein sind die Diazoniumsalze meist explosiv.

Man schreibt die Diazoniumsalze am einfachsten:

[A N$_2$]Cl,

wodurch angedeutet ist, daß das Anion (Cl) mit dem ganzen Komplex und nicht mit einem bestimmten Stickstoffatom verbunden sei, wie z. B.:

X N=N Cl oder X N≡N
Cl

Blomstrand, Hantzsch, Bamberger.

Die „präzisere" Formulierung:

[A—N≡N]Cl

ist wohl nicht beweisbar.

Die Diazoniumsalze sind sehr reaktionsfähig, indem sie einerseits in verschiedene Produkte umgewandelt werden können und sich anderseits mit Aminen und Phenolen zu neuen Verbindungen vereinigen.

Die Diazoniumsalze sind in den wissenschaftlichen Handbüchern eingehend beschrieben, so daß hier lediglich die den Farbenchemiker interessierenden Tatsachen aufgeführt seien, ohne daß für oder wider die ver-

schiedenen Meinungen (*Hantzsch*, *Bamberger* usw.) Stellung genommen würde[1]).

Genauere Angaben über die Diazotierung von Aminen findet man in dem Werke des Verfassers „Grundlegende Operationen der Farbenchemie" auf S. 117ff. (3. Aufl.).

„Feste" Diazoniumsalze können manchmal gefahrlos gewonnen werden, wenn man sie in Gegenwart von viel Schwefelsäure unter 45° eindampft und darauf mit Glaubersalz zum trockenen Pulver mischt (Azophorrot PN[2]). Auch Naphthalinsulfosäure kann an Stelle der Schwefelsäure verwendet werden[3]).

„Feste" Diazoniumverbindungen werden zur Erzeugung unlöslicher Azofarben auf der Faser verwendet. Wegen der Verwendung von Eis bei der Fabrikation werden diese Färbungen auch mit „Eisfarben" bezeichnet. Näheres findet man in den Lehrbüchern und in den Broschüren der Farbenfabriken.

Die Diazoniumverbindungen sind bekanntlich vieler Umsetzungen befähigt; es sei an die Überführung in Phenole und Kohlenwasserstoffe (*P. Grieß*) und an die *Sandmeyer*sche Reaktion erinnert.

Hier interessieren uns nur jene Reaktionen, welche es ermöglichen, zu Azofarbstoffen zu gelangen.

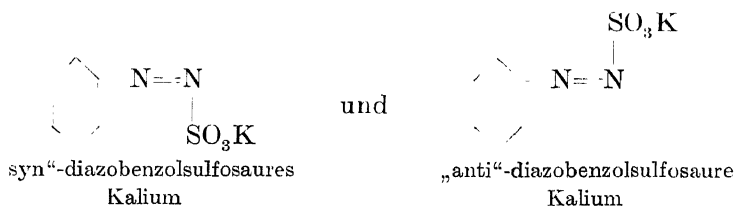
Diazoniumsalze lagern sich beim Behandeln mit Alkalien zuerst in die normalen Diazotate um, welche sicher folgende Struktur haben:

$$A \quad N{=}N \quad O \quad Na.$$

Sie kuppeln mit Aminen und Phenolen zu richtigen Azofarbstoffen.

Beim Erwärmen oder beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur gehen die normalen Diazoverbindungen in die iso-Diazoverbindungen über, welche nicht mehr kuppeln.

Nach *Hantzsch* haben normale und iso-Diazoverbindungen die gleiche Konstitution und sind als Syn- und Anti-Isomere aufzufassen, z. B.:

„syn"-diazobenzolsulfosaures Kalium — „anti"-diazobenzolsulfosaure Kalium

Die syn-Verbindungen geben Azoverbindungen, die anti-Isomeren dagegen keine, eine Tatsache, die an Hand der vorliegenden Formelbilder nicht verständlich ist. Genau gleich verhalten sich die syn- und anti-Diazotate:

---

[1]) Siehe ausführliche Darstellung von *G. Cohn* in *Ullmann*, Enzyklopädie, IV. Band, S. 7—21 unter Diazotieren, Diazoverbindungen, sowie die Bemerkungen bei der Beschreibung der einzelnen Farbstoffe.

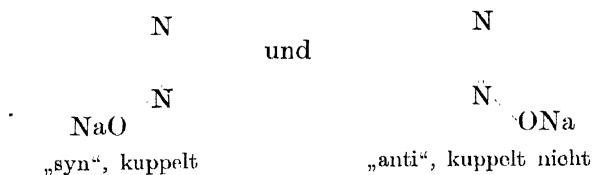
[2]) D.R.P. 86387 IV. 673 (M.).

[3]) *Becker*: D.R.P. 81039 IV. 668, s. *Ullmann* IV. 10.

N und N

N N

NaO ONa

„syn“, kuppelt „anti“, kuppelt nicht

Die Formeln sind absichtlich hier etwas anders gesetzt, obschon auch diese Schreibweise keine plausible Erklärung gibt.

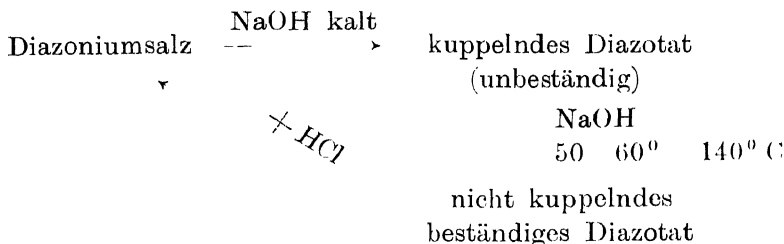
Bamberger betrachtet die syn- und anti-Isomeren als strukturverschieden, aber seine Ansicht dürfte wohl heute als unrichtig widerlegt sein. Die Frage ist noch nicht abgeklärt.

Die nicht kuppelnden Anti-Diazoverbindungen gehen beim Behandeln mit Mineralsäure wieder in Diazoniumverbindungen über, so daß wir folgende Beziehungen haben:

Diazoniumsalz —NaOH kalt→ kuppelndes Diazotat (unbeständig)

↓ + HCl

NaOH 50—60° 140° C

nicht kuppelndes beständiges Diazotat

Nicht kuppelnde, beständige Diazotate kommen unter verschiedenen Namen auf den Markt und werden an Stelle der unbeständigen, nicht immer leicht herstellbaren Diazoniumverbindungen verwendet. Es muß noch erwähnt werden, daß sich aus den Diazohydraten: A N N OH unter gewissen Bedingungen die gelben, amorphen isomeren „Nitrosamine“ bilden, denen man folgende Formel gibt:

A NH NO.

Sie gehen mit Alkali sofort in die iso-(anti-) Diazotate über. Ob hier wirklich eine Strukturisomerie oder eine Polymerie vorliegt (wie bei Aldehyd → Paraldehyd) sei dahingestellt. Die Iso-Diazotate („anti-“) können, nach dem oben Gesagten, also durch bloßes Ansäuern in die technisch wichtigen Diazoniumsalze übergeführt werden und dienen zum Entwickeln von unlöslichen Azofarben auf der Faser. (Nitrosaminrot, *B. A. S. F.*)[1]).

Verhalten von o-Aminophenolen gegen salpetrige Säure in Gegenwart von Mineralsäuren.

o-Aminophenole, sowie meta- und para-Derivate gehen, wie die gewöhnlichen Amine, in kuppelnde Diazoverbindungen über. Die am längsten bekannte Diazoverbindung ist die Diazo-pikraminsäure[2]) von der Formel

[1]) D.R.P. 78874 und Zusätze IV. 658/666. [2]) *Peter Grieß*: Ann. **113**, 201 (1861).

O—N

NO_2 —N oder

NO_2

„Anhydrid"

O N

NO_2 N oder

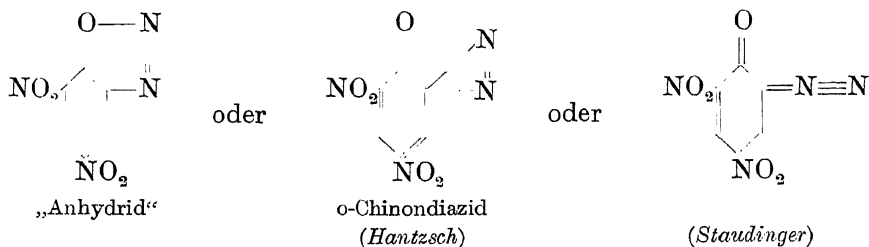
NO_2

o-Chinondiazid (*Hantzsch*)

O

NO_2 =N≡N

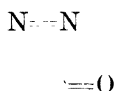
NO_2

(*Staudinger*)

In gewissen Fällen gelingt es aber nicht, Amidophenole in Gegenwart von Mineralsäure zu diazotieren, da Chinone entstehen, wie das besonders bei der technisch wichtigen 1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure der Fall ist. Diese wird von freier salpetriger Säure zur 1. 2-Naphthochinonsulfosäure oxydiert[1]). Fast gleichzeitig mit *Sandmeyer* (bei *Geigy*) fand *Elbs* (bei *Kalle*), daß man diese Säure in Gegenwart gewisser Mengen von Schwermetallsalzen dennoch glatt diazotieren kann. *Sandmeyer* verwendet kleine Mengen Kupfer[2]), *Elbs* mindestens ein Molekül Chlorzink[3]), eine Tatsache, welche patentrechtlich wichtig war, da *Sandmeyer* versehentlich annahm, daß Kupfer (eventuell Eisen) am günstigsten wirke. Das Verfahren von *ter Meer*[4]) und *B. A. S. F.*, bei welchem in Anwesenheit von Essigsäure gearbeitet wird, ist lange nicht so günstig.

Der Diazokörper der Formel

N—N

=O

SO_3H

war aber schon vorher wohlbekannt, indem es im Jahre 1903 (28. November) der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* gelungen war, auf einem interessanten Umwege zu dieser Kuppelungskomponente zu gelangen. Die Methode der „*Badischen*" beruht auf einer allgemeinen Reaktion, welche es ermöglicht, aus substituierten, aber hydroxylfreien Aminen zu Diazo-o-amidophenolen zu gelangen, und es sollen einige der wichtigsten Beispiele im folgenden erörtert werden.

Diazotierung von Aminen mit orthoständigen „negativen" Gruppen.

Amine, welche mindestens zwei negative Gruppen enthalten, lassen sich wie andere Basen diazotieren, zeigen dagegen oft die Eigenschaft, daß einer der Substituenten leicht durch Hydroxyl ersetzt werden kann. Diese Substitution wird beobachtet, wenn die Amidogruppe durch ein Halogen, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe oder auch eine Methoxylgruppe o—o′ negativ

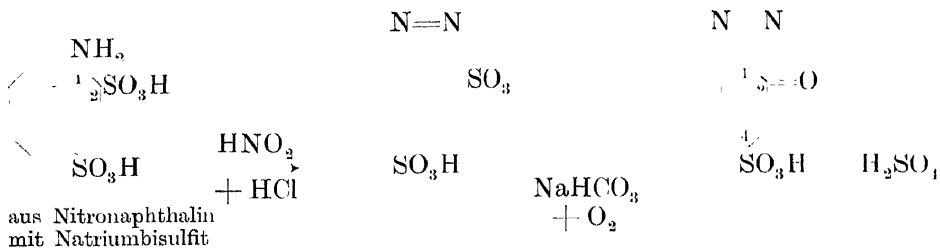
---

[1]) *Böniger*: Ber. 27, 24 (1894); *Witt*: Ber. 21, 3475 (1888).
[2]) D.R.P. 172446, 171024 (1904) VIII. 640—646 (G).
[3]) D.R.P. 175593, 178621, 176618, 184477 (1904—05) VIII, 648—653 (K).
[4]) D.R.P. 155083 (nicht 073, *Ullmann*) (1903) VII. 405 (t. M.). D.R.P. 189179 (1906) VIII. 654 (B.).

substituiert ist, oder wenn viele derartige Substituenten im aromatischen Kern enthalten sind.

Die oben erwähnte Diazonaphtholsulfosäure 1.2.4 wird z. B. nach dem D.R.P. 156440 (1903) VIII. 656 (B.) glatt erhalten, wenn man die 2.4-Disulfosäure des α-Naphthylamins diazotiert und mit „schwachen Alkalien" (Acetaten, Bicarbonaten, Carbonaten) stehen läßt, wobei man vorteilhaft die frei werdende schweflige Säure mit Natriumhypochlorit [1]) zu Schwefelsäure oxydiert.

NH_2 — SO_3H — SO_3H $\xrightarrow{HNO_2 + HCl}$ N=N — SO_3 — SO_3H $\xrightarrow{NaHCO_3 + O_2}$ N N — O — SO_3H + H_2SO_4

aus Nitronaphthalin
mit Natriumbisulfit

Diese Methode liefert eine sehr reine Diazoverbindung.

Auch in der Benzolreihe wird diese Reaktion oft beobachtet und hat technische Bedeutung. Es seien als charakteristische Beispiele erwähnt [2]):

N_2 Cl, Cl, Cl, Cl → N N, Cl, O, HO_3S, Cl

Noelting und *Battegay*: Ber. 39, 79 (1906).

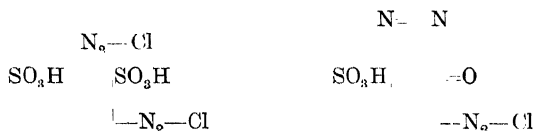
Auch sym.-Trinitroanilin (Pikramid): siehe *Misslin*: Hel. Chim. Acta III. 625 (1920).

oder:

Br, Br, Br → N N, Br, O, Br

K. J. P. Orton: Soc. 83, 796 (1903).

oder:

N_2—Cl, SO_3H, SO_3H, —N_2—Cl → N N, SO_3H, O, —N_2—Cl

D.R.P. 78834 (1893) III. 43 (B.); D.R.P. 158532 (1903) VIII. 139 (M.).

Diese Substitution verläuft so rasch, daß man beim Kuppeln der Verbindung I sofort hydroxylierte Dis-Azofarbstoffe erhält (siehe das Granitschwarz in der Zusammenstellung bei den Chromazofarbstoffen).

---

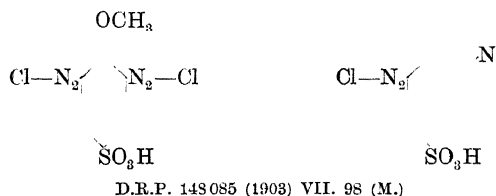
[1]) D.R.P. 160536 (1903) VIII. 657 (B.). Siehe auch D.R.P. 152298 (1903) VII. 404 (B.; *P. Julius*: 2.4-Dichlornaphthylaminsulfosäure); D.R.P. 145906 (1902) VII. 400 (B.; *P. Julius*: 1-Chlor-2-Amido-5-Sulfonaphthalin.

[2]) Siehe auch die Zusammenstellung in *Winther* II. S. 1126 ff. unter „Eigentümlichkeiten einiger Azokomponenten".

oder:

OCH_3

Cl—N_2 N_2—Cl　　Cl—N_2 N

SO_3H　　SO_3H

D.R.P. 148085 (1903) VII. 98 (M.)

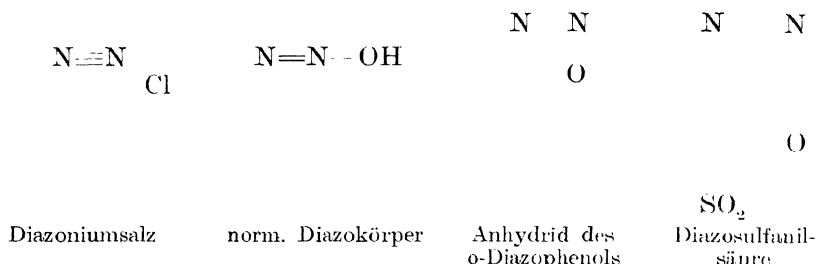
Dieser Austausch geht schon in mineralsaurer Lösung in der Kälte vor sich. Die Beispiele ließen sich stark vermehren und sie spielen technisch eine gewisse Rolle zur Darstellung beizenziehender Azofarben.

Einige Zwischenprodukte und daraus entstandene Farbstoffe, welche nach dieser Reaktion erhalten werden, sind bei den Azofarbstoffen erwähnt.

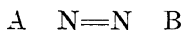
Der Kuppelungsvorgang.

Diazoniumsalze, deren innere Anhydride aus o-Aminophenolen und Sulfosäuren, sowie die normalen (kuppelnden) Diazoverbindungen können sich mit Aminen und Phenolen, sowie deren Derivaten auf verschiedene Art zu neuen Körpern verbinden. Die eben genannten Stickstoffverbindungen, z. B.

N≡N Cl　　N=N—OH　　N N O　　N N O SO_2

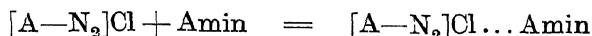
Diazoniumsalz　　norm. Diazokörper　　Anhydrid des o-Diazophenols　　Diazosulfanilsäure

verhalten sich also chemisch qualitativ gleich, nur die Kuppelungsenergie [1]) ist verschieden.

Die Aufgabe des Farbenchemikers besteht darin, aus diesen Verbindungen einen Azofarbstoff:

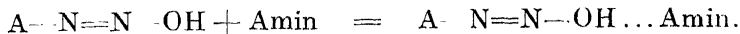
A N=N B

herzustellen.

Es ist sehr viel über die sogenannte Kuppelungsreaktion gearbeitet worden, und dank den ausgezeichneten Veröffentlichungen von *O. Dimroth* [2]), *K. v. Auwers* [3]), *K. H. Meyer* [4]) und *P. Karrer* [5]) ist es nun möglich, ein einwandfreies Bild dieses wissenschaftlich und technisch wichtigen Vorganges zu erhalten.

Beim Zusammenbringen einer Diazoniumverbindung mit einem Amin, Phenol oder deren Derivate entsteht zuerst eine Additionsverbindung:

$$[A—N_2]Cl + Amin = [A—N_2]Cl \ldots Amin$$

[1]) Kuppelungsenergie siehe S. 109. [2]) Ber. 41, 4012 (1908). [3]) Ber. 47, 1286 (1914).
[4]) Ann. 398, 66ff. (1913); Ber. 47, 1741ff. [5]) Ber. 48, 1398 (1915).

oder

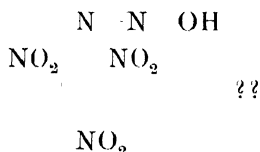
$$A-N{=}N-OH + \text{Amin} = A-N{=}N-OH\ldots\text{Amin}.$$

Die Art dieser Additionsverbindung ist noch nicht einwandfrei bestimmt, aber man darf aus den Versuchen von *K. H. Meyer*, *P. Karrer* und *K. v. Auwers* deren Bildung als absolut sicher annehmen. Unter günstigen Bedingungen kann man derartige Verbindungen erkennen. So vereinigt sich z. B. reines m-Phenylendiamin mit reiner krystallisierter Diazosulfanilsäure zu einer braunroten Additionsverbindung. Sie zeigt gegen R-Salzlösung kein Kuppelungsvermögen, scheint jedoch keine Diazoamidoverbindung zu sein, denn erst beim sorgfältigen Neutralisieren der Lösung verändern sich die Krystalle; es wachsen spitze Nadeln aus den glatten Flächen und eine ebenfalls braunrote Diazoamidoverbindung entsteht. Dieser Körper, der prächtig krystallisiert, bildet keine brauchbaren Diazofarbstoffe (z. B. Dianilbraun 3 GN), sondern erst nach einigen Stunden erhält man daraus einen technisch brauchbaren Azofarbstoff, nachdem die braune Fällung in ein prächtig krystallisiertes Natronsalz, jenes des p-Sulfochrysoidins übergegangen ist (siehe Tafel 4 und 5).

Wenn einerseits die Bildung der Additionsverbindung sicher ist, so wissen wir anderseits nicht, ob es eine Verbindung des Diazoniumsalzes oder des kuppelnden Diazokörpers ist. Es ist schwer einzusehen, wieso sich z. B. in wasserfreier Schwefelsäure-Eisessigmischung aus dem Diazoniumsalz des Pikramides der Körper.

N-N-OH

NO_2 NO_2

??

NO_2

bilden sollte, denn *E. Mißlin* [1]) hat gezeigt, daß sich das Diazoniumsalz des Pikramids sofort mit β-Naphthol zum Azofarbstoff verbindet, wenn man eine Eisessig-β-Naphthollösung mit der konzentriert schwefelsauren Lösung mischt. Anderseits ist auch nicht verständlich, wieso sich in alkalischer Lösung mit Aminen und Phenolen eine Diazoniumsalz-Additionsverbindung bilden sollte. Da aber *Mißlins* Versuche nicht unter absolutem Wasserausschluß erfolgten, neige ich zur Ansicht, daß die erste Verbindung eine „Syn"-Diazokörper-Additionsverbindung sei, wie dies auch *v. Auwers*, *P. Karrer* und *K. H. Meyer* annehmen. Z. B:

[1]) Helv. Chim. Acta III. 1920, 636. *E. Mißlin.* Kuppelung von Mesitylen mit Diazopikramid siehe *K. H. Meyer*: Ber. 54, 2265, 2281 (1921). *Blangey.* Helv. Chim. Acta. 8, 780 (1925).

Die Kuppelung von Diazosulfanilsäure mit reinem m-Phenylendiamin.

Vergrößerung 1 : 440. Aufgenommen von *Giovanni Battista Tottoli* im Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich (1922).

Für präparative Einzelheiten siehe G. O. d. F. III. Auflage, S. 129 (1924).

Abb. 1. Diazosulfanilsäure.

Abb. 2. Beginnende Anlagerung von Diazokörper und m-Phenylendiamin (10 Min.).

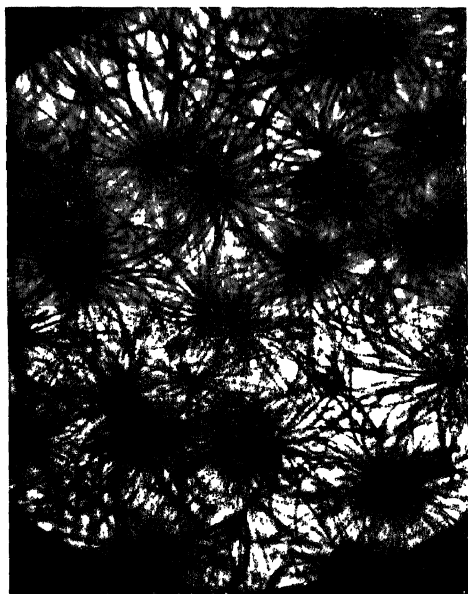



Abb. 3. Beendete Anlagerung nach einer $^1/_2$ Stunde. Die Diazoreaktion ist vollständig verschwunden.

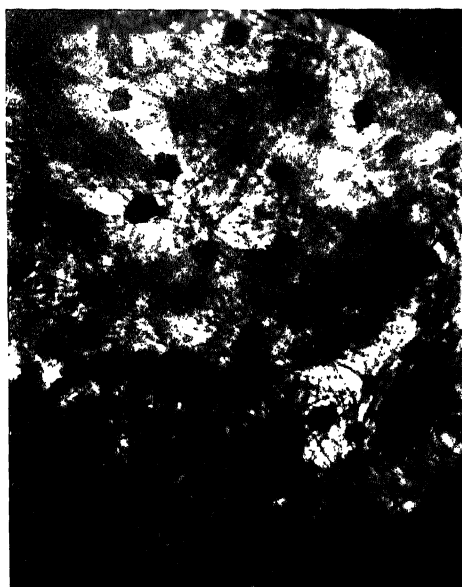



Abb. 4. Auf Zusatz von Sodalösung verschwindet nach und nach die erste Additionsverbindung, um innerhalb dreier Stunden einer neuen Verbindung Platz zu machen.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Abb. 5. Diese Verbindung gibt keinen Azofarbstoff (z. B. Dianilbraun 3 GN). Sie ist m. E. die nicht immer erkennbare Diazoamidoverbindung.

Abb. 6. Im Laufe einiger Stunden verschwindet, besonders bei sehr vorsichtigem Zusatz von mehr Sodalösung, diese intermediäre Verbindung.

Abb. 7. Es erscheint der Azokörper (Sulfochrysoidin), welcher erst einen technisch brauchbaren Farbstoff gibt.

Abb. 8. Es kann vorkommen, daß die vorstehend beschriebenen Stadien nicht alle beobachtet werden können, sondern daß, besonders bei Temperaturen über 12°, sich aus der ersten Additionsverbindung unmittelbar die Azoverbindung bildet, was jedoch auch im besten Falle mindestens 6 Std. dauert. Die Krystalle des Sulfochrysoidins scheinen sich dann direkt aus der ersten Verbindung zu bilden und das Endprodukt erscheint dann meist in großen tafelförmigen Krystallen, umgeben von Resten der Additionsverbindung.

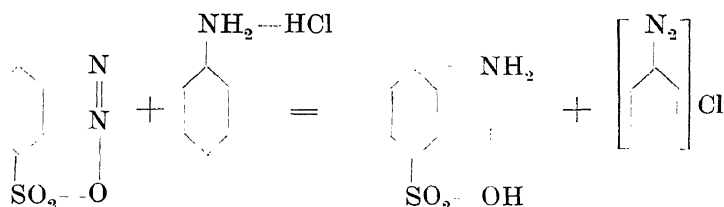
Verlag von Julius Springer in Berlin.

Ob diese Verbindung nun ein Oxoniumsalz oder eine andere Nebenvalenzverbindung sei, ist für diese Betrachtungen gleichgültig.

Diese Verbindung kann sich nun je nach den Umständen und der Art der Komponenten in ganz verschiedene neue Körper umwandeln.

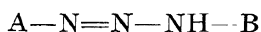
Additions-verbindung }
I. Übertragung der Diazogruppe
II. Diazoamidoverbindung
III. Azokörper

I. Die Übertragung der Diazoniumgruppe wird z. B. bei der Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Anilin beobachtet.

$$C_6H_4(SO_2-O)(N{=}N) + C_6H_5NH_2{\cdot}HCl = C_6H_4(NH_2)(SO_2OH) + [C_6H_5N_2]Cl$$

Sie erklärt die Tatsache, daß aus p-Diazoniumtoluol und Anilin die identische Verbindung entsteht, wie aus Phenyldiazoniumchlorid und p-Toluidin.

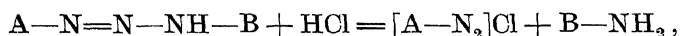
II. Die Bildung der Diazoamidoverbindung wird oft beim Anilin, seinen Homologen und beim α-Naphthylamin und dessen Sulfosäuren beobachtet. Auch das Phenol neigt zur Bildung von analogen Azoverbindungen (Diazoäther).

Daß die erste Stufe der Kuppelungsreaktion aber die Diazoamidoverbindung

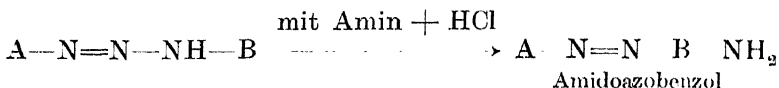
$$A-N{=}N-NH-B$$

respektive der Diazoäther

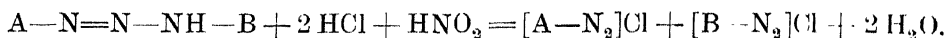
$$A-N{=}N-O-B$$

sei, scheint ausgeschlossen. Jeder Betriebsleiter weiß, daß eine derartige intermediäre Bildung unerwünscht ist und daß es gilt, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen sich aus der primären Additionsverbindung der richtige Azokörper bilde. Die einmal entstandenen Diazoamidokörper können sich, wie auch die Diazoäther, meist nur unter Verlusten, in die wahren Farbstoffe überführen lassen. Dies ist z. B. der Fall bei der Fabrikation des auf S. 69 erwähnten „Brillantgelbes". Der Diazoamidokörper kann mit starker Mineralsäure oft wieder in die Komponenten zerlegt werden

$$A-N{=}N-NH-B + HCl = [A-N_2]Cl + B-NH_2,$$

oder sich unter günstigen Bedingungen (wie gesagt nicht immer) in den Amidoazokörper umlagern:

$$\mathrm{A{-}N{=}N{-}NH{-}B} \xrightarrow[\text{mit Amin} + \mathrm{HCl}]{\text{z. B. durch Stehenlassen}} \mathrm{A{-}N{=}N{-}B{-}NH_2}$$

Amidoazobenzol

Ferner kann man manchmal den Diazoamidokörper mit Salzsäure und überschüssiger salpetriger Säure in zwei Diazoniumsalze trennen.

$$\mathrm{A{-}N{=}N{-}NH{-}B} + 2\,\mathrm{HCl} + \mathrm{HNO_2} = [\mathrm{A{-}N_2}]\mathrm{Cl} + [\mathrm{B{-}N_2}]\mathrm{Cl} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

Ein Beispiel ist der p-Nitranilindiazoamidokörper.

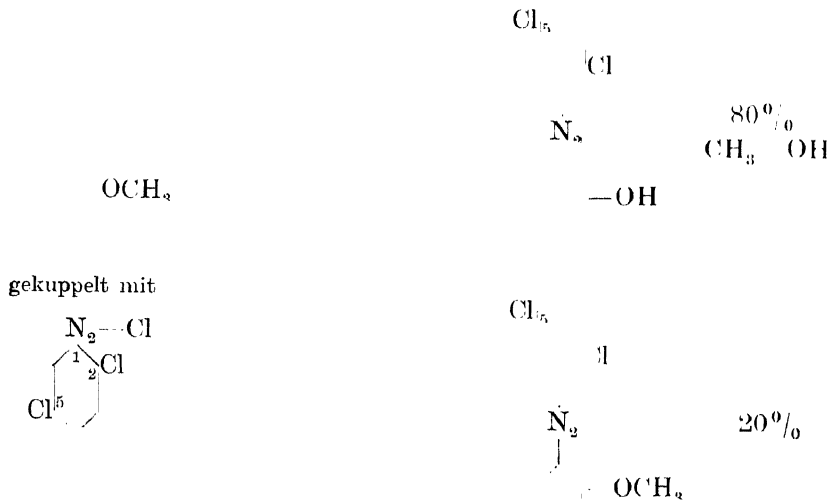
III. Bei der Bildung des wahren Azokörpers aus der primären Additionsverbindung können zwei verschiedene Reaktionen eintreten, welche geradezu beweisend für die Ansichten *Karrers, v. Auwers* und *K. H. Meyers* sind. Man hat gefunden, daß bei der Kuppelung von Naphtholäthern, resp. Dialkylaminen die OCH_3-Gruppe resp. $N = (C_4H_9)_2$- (Isobutyl-) Gruppe teilweise eliminiert wird:

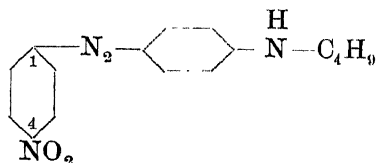
OCH_3

gekuppelt mit

N_2—Cl, Cl (2), Cl (5)

Cl (5), Cl, N_2, —OH — 80 % CH_3OH

Cl (5), Cl, N_2, OCH_3 — 20 %

D. h. bei der Kuppelung des 2-Methoxynaphthalins mit Diazo-2,5-Dichloranilin wird die Methoxygruppe zu 80 % durch die Hydroxylgruppe ersetzt, während nach den Beobachtungen von *P. Karrer* [1]) das Di-isobutylanilin und ähnliche Körper Azofarbstoffe von der Formel, z. B.

$$\mathrm{O_2N{-}C_6H_4{-}N_2{-}C_6H_4{-}NH{-}C_4H_9}$$

ergeben.

[1]) Ber. 48, 1398 (1915).

Diese Erscheinungen sind nur erklärlich durch die Annahme einer Additionsverbindung, wie sie auf S. 96 angedeutet ist, wobei entweder Wasser oder dessen Substitutionsprodukt, (Alkyl-Wasser), H—O—Alkyl, abgespalten wird.

Orientierung der Azogruppe und die wichtigsten Kuppelungskomponenten.

Phenole und Naphthole können wegen ihrer Konstitution natürlich nur als Kuppelungskomponenten verwendet werden, wogegen Amine und Amidophenole als Diazo- und Kuppelungsverbindung dienen. Anilin kann diazotiert und auch gekuppelt werden, allerdings eignet sich gerade dieses einfachste Amin weniger gut als Kuppelungskomponente.

Die Amine. Es sollen hier nur die wichtigsten Amine aufgeführt werden, im übrigen verweise ich auf die Zusammenstellung der Farbstoffe, sowie auf die beiden Kapitel in *Ullmanns* Enzyklopädie unter Benzolderivate und Naphthalinderivate.

Anilin und seine Homologen, wie Toluidine, Xylidine diazotieren sich nicht sehr rasch ($^1/_4$ Stunde wird im großen ungefähr gerechnet), und wegen der Gefahr der Bildung von Diazoamidoverbindungen verwendet man immer einen Überschuß an Salz- oder Schwefelsäure. Man kommt in der Technik mit einem kleineren Überschuß aus, als meist angenommen wird, vorausgesetzt, daß man das Natriumnitrit so rasch zulaufen läßt, daß immer ein kleiner Überschuß an salpetriger Säure vorhanden ist. Der Überschuß an Salzsäure beträgt ungefähr $10\,^0/_0$, d. h. auf 93 kg Anilin und 69 kg Natriumnitrit genügen 270 kg $30\,^0/_0$ige Salzsäure (statt der berechneten 244 kg) [1]).

Amine der Naphthalinreihe verhalten sich sehr ähnlich wie Anilin, nur besteht in diesem Falle eine noch größere Neigung zur Bildung von Diazoamidokörpern. Benzidine siehe S. 179.

Nitraniline und Chloraniline werden rasch bei ca. 15^0 bis 20^0 diazotiert, wobei man diese Substanzen, falls sie schwer löslich sind, möglichst fein verteilen muß.

Sulfosäuren löst man zuerst in Soda- oder Natronlauge, fällt mit Mineralsäure aus und diazotiert die Suspension bei ca. 12^0. Details siehe Grundlegende Operationen usw., loc. cit.

1.2-Amidonaphthole werden, wie erwähnt, unter besonderen Bedingungen diazotiert (S. 93). Man kann auch in der Weise verfahren, daß man das Amidonaphthol in der Hydroxylgruppe azetyliert (Ciba) und dann diazotiert, ein Verfahren, welches heute keine Bedeutung mehr hat. Andere Amidonaphthole und Amidophenole bereiten keinerlei Schwierigkeiten bei der Diazotierung.

Die Methoden der Kuppelung und die Orientierung der Azogruppe. Es ist unmöglich, ein allgemeines Schema der Kuppelungsreak-

[1]) Näheres findet man in *Fierz*,: G. O. d. Farbenchemie. 3. Aufl. S. 117ff.

tion zu geben, da fast jedes Amin seine Besonderheiten hat. Zur allgemeinen Orientierung seien deshalb folgende Angaben gemacht.

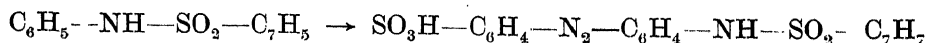
Amine und deren Sulfosäuren kann man mit Phenolen und Naphtholen in der Weise vereinigen, daß man die Diazoniumverbindung mit der alkalischen Phenolverbindung bei 0^{0} [1]) mischt. Manchmal ist es vorteilhaft, die schwach saure Diazoniumsalzlösung mit dem Phenolat zu mischen und das Gemisch mit Natronlauge bei 0 bis 10^{0} rasch zu neutralisieren. Diese zweite Methode ist z. B. beim Säureorange erfolgreich, versagt dagegen beim Echtrot AV (siehe diese). Diazoniumverbindungen sind oft empfindlich gegen freies Alkali, weshalb man besser mit Soda arbeitet. Manchmal muß man die Mengen so berechnen, daß nach dem Mischen die Reaktion genau bicarbonatisch ist (Congorot). In andern Fällen ist es am günstigsten, wenn die Reaktion genau lackmusneutral ist (Chrombraun R), oder dann ist es vorteilhaft, Lauge oder Ammoniak zuzusetzen (Diaminviolett R), um die Reaktion zu beschleunigen.

Bei Kuppelungen mit Dioxynaphthalinen und deren Sulfosäuren (Chromotropsäure z. B.) empfiehlt es sich, gelöschten Kalk oder gebrannte Magnesia als säurebindendes Mittel zu verwenden, ganz besonders bei der Kuppelung von Nitroamidophenolen. In diesen Fällen versetzt man nach Beendigung der Kuppelung mit Soda und filtriert von der ausgefällten Kreide ab. Chromotropsäure und ähnliche Verbindungen werden aber oft in Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat gekuppelt, da sonst leicht ein Gemisch von Mono- und Disazofarbstoff entsteht.

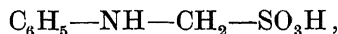
Die Fälle, bei denen man in Gegenwart von freier Mineralsäure operiert, sind auch recht häufig, besonders α-Naphthylamin wird meist so gekuppelt, wobei man im Verlaufe der Reaktion die Flüssigkeit mit Soda, Lauge oder besser mit Natriumacetat (auch Formiat) abstumpft, da nur dann eine vollständige Bildung des Azokörpers erfolgt. Auch p-Nitranilin wird oft mineralsauer gekuppelt, wogegen die p-Nitranilin-o-sulfosäure meist essigsauer (Echtsäureviolett) oder dann in sodaalkalischer oder MgO-haltiger Suspension mit Kuppelungskomponenten vereinigt wird (Eriochrom-Phosphine R und RR resp.).

Amine werden mit Diazoniumsalzen vorteilhaft neutral oder essigsauer kombiniert. Es folgt daraus, daß man ein Amidonaphthol nach zwei verschiedenen Methoden behandeln kann, sauer oder alkalisch (neutral). Dabei zeigen sich ganz bestimmte Regeln, welche wir am besten unter der Orientierung der Azogruppe besprechen.

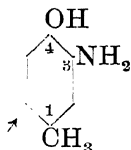
Es sind auch eigentliche Kunstgriffe angewendet worden, um schwierig zu kuppelnde Amine mit Azokomponenten zu kombinieren. So kann man die Toluol-sulfamide mit Sulfanilsäure ziemlich gut kombinieren, z. B.

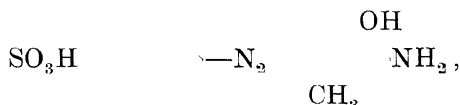
$$C_6H_5-NH-SO_2-C_7H_5 \rightarrow SO_3H-C_6H_4-N_2-C_6H_4-NH-SO_2-C_7H_7$$

[1]) In seltenen Fällen muß man die Temperatur auf 60 bis 70^{0} steigern!

als Natronsalz (die $-NH-SO_2$-Gruppe hat saure Eigenschaften) oder die ω-Sulfosäuren,

$$C_6H_5-NH-CH_2-SO_3H\,,$$

aber die Reaktion verläuft nicht so glatt, wie man aus dem D.R.P. der *A. G. F. A.* schließen könnte[1])

Einen sonderbaren Fall bildet die Kuppelung des m-Amido-p-Kresols:

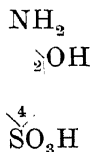
OH
4 3 NH_2
1
CH_3

Dieses o-Amidophenol zerstört augenblicklich (durch Reduktion) darauf einwirkende Diazoniumsalze, vereinigt sich dagegen in neutraler Lösung in Gegenwart von Natriumthiosulfat in befriedigender Ausbeute mit diazotierten Anilinsulfosäuren zu Azokörpern, z. B. von der Formel des interessanten Zwischenproduktes des Eriochromverdon A von *B. Richard*[2]):

OH
SO_3H $-N_2$ NH_2,
CH_3

Statt Thiosulfat kann man auch Thioharnstoff und Rhodanide verwenden. Die Reaktion, eigentlich einem „photographischen" Irrtum[3]) entsprungen, hat bis heute keine Erklärung.

Orientierung der Azogruppe.

Die Azogruppe greift in den meisten Fällen in p-Stellung zur Hydroxyl- oder Amidogruppe ein; ist diese besetzt, dann tritt die Azogruppe in ortho-Stellung, kann aber manchmal einen para-Substituenten „herauswerfen" und an seine Stelle treten. Es seien zuerst die (seltenen) Ausnahmen besprochen.

α-Naphthol kuppelt fast immer in p-Stellung zur OH-Gruppe, Spuren von o-Oxyazofarbstoff bilden sich manchmal mit energisch reagierenden Diazoniumsalzen in ganz kleinen Mengen. Nur die schon wiederholt erwähnte Amidonaphtholsulfosäure 1.2.4

NH_2
2 OH
4
SO_3H

kuppelt unter allen Umständen in o-Stellung zum α-Naphtholhydroxyl, eine Tatsache, welche unerklärlich ist. Die Behauptung von *H. E. Fierz*[4]),

[1]) D.R.P. 217935. IX. 302.
[2]) D.R.P. 224024 (1909). X. 844 (G)].
[3]) *Richard* wollte eigentlich das in der Photographie als Schutzmittel gebrauchte Sulfit verwenden und nahm aus Versehen das „unterschwefligsaure" Natron.
[4]) *Fierz*: Farbenchemie. 1. Aufl. S. 65, letzte Zeile, s. auch *O. Fischer*, J. f. pr. Ch. [1916] 202 N. F. S.13 und 203 S. 264 [1917] über 1.5-Dioxynaphthalin.

daß α-ω-substituierte Amine allgemein in o-Stellung beim α-Naphthol kuppeln sollen, ist nach den Untersuchungen von *Fierz* und *Brütsch* unrichtig[1]).

Oxyisophthalsäure und andere Carboxylderivate des Phenols und Resorcins vereinigen sich mit p-Nitranilin (und vielen andern reaktionsfähigen Diazoniumsalzen) nicht zu:

OH

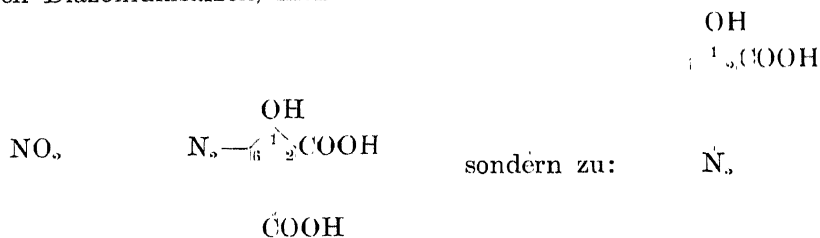
NO_2 N_2—(6 1 2)COOH

COOH

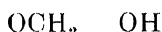
sondern zu:

OH

1 2 COOH

N_2

NO_2

d. h. die Carboxylgruppe in 4-Stellung zum Hydroxyl wird glatt eliminiert[2]). Dann hat man gefunden, daß Anisole und Phenetole manchmal kuppeln können, wobei neben den Äthern der Oxyazokörper auch die wirklichen Oxyazokörper entstehen, da die Methoxy-(Äthoxy-)Gruppe zum Teil durch OH ersetzt wird:

OCH_3 OH

N_2

A. 398, 74, Ber. 47, 1275, 1741.

Siehe die Bemerkungen auf S. 95 bei Mechanismus der Kuppelung.

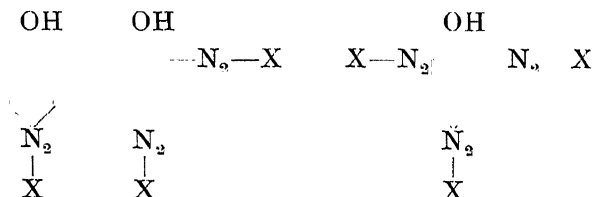
Sehr energisch wirkende Diazoniumsalze, wie Dinitro-phenyldiazoniumchlorid 1.2.4, p-Nitranilin u. a. m. vereinigen sich unter gewissen Bedingungen mehr als einmal mit einer Kuppelungskomponente. So konnte *E. Grandmougin* mit seinen Mitarbeitern[3]) aus Phenol stufenweise ein mono-, dis- und triazo-Derivat erhalten:

OH OH OH

—N_2—X X—N_2 N_2 X

N_2 N_2 N_2

| | |

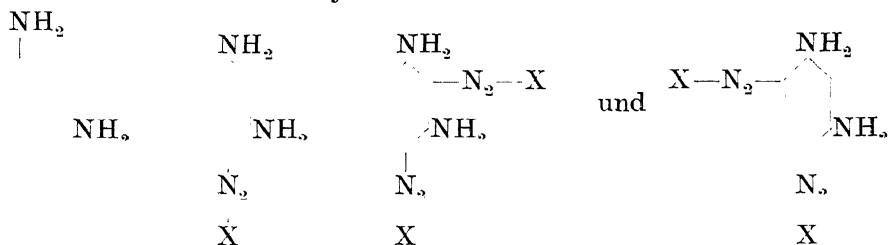
X X X

Bei derartigen Reaktionen werden COOH-Gruppen, nicht aber CH_3-Gruppen eliminiert, so daß aus Kresolen höchstens Disazofarben entstehen können.

[1]) Helv. Chim. Acta. 1921, 380. [2]) D.P.A., *Geigy* versagt. [3]) J. pr. Chem. 78, 384 (1908).

Leicht bilden sich Disazofarbstoffe aus Substanzen, welche zwei oder mehr Hydroxyle oder Amidogruppen in m-Stellung (auch 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 2.5 usw.) haben. Dagegen lassen sich Brenzcatechine und Hydrochinone nicht kuppeln. Während o-Nitrophenol kuppelt, gelingt die Vereinigung nicht mit p- und m-Nitrophenol.

o-Amidophenol läßt sich nur in der Form seiner Toluolsulfoverbindung kombinieren und m-Amino-p-Kresol nur unter den auf S. 101 erwähnten merkwürdigen Bedingungen (Thiosulfat!). m-Amidophenol und p-Amidophenol geben ganz schlechte Ausbeuten.

Resorcin und m-Phenylendiamin

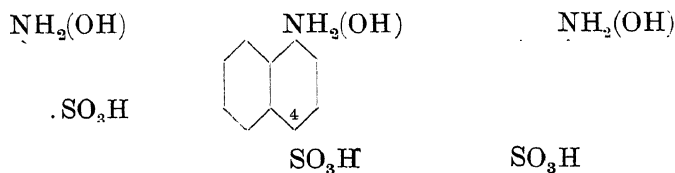
NH_2 / NH_2 — NH_2 / NH_2 / N_2 / X — NH_2 / $-N_2-X$ / NH_2 / N_2 / X und NH_2 / $X-N_2-$ / NH_2 / N_2 / X

reagieren nach obigem Schema, und zwar das erste Mal sehr leicht in essigsaurer Lösung mit allen möglichen Diazokomponenten, das zweite Mal leicht mit mäßig energischen Komponenten in alkalischer Lösung[1]).

Amidonaphthole, Dioxynaphthaline und deren Sulfosäuren können unter ganz bestimmten Bedingungen zweimal mit Diazoniumsalzen reagieren.

Freie Amidonaphthole und Dioxynaphthaline kuppeln in p-Stellung zur salzbildenden Gruppe. Essigsauer vereinigt sich meist nur ein Molekül Diazoverbindung mit einem Amidonaphthol und Dioxynaphthalin, dagegen reagieren fast alle Diazokomponenten (auch die wenig energischen) in alkalischer Lösung zweimal mit Dioxynaphthalinen. Es entstehen dabei meist Gemische.

Die Sulfosäuren der Amido-, Oxy- oder Amidooxynaphthaline zeigen interessante Gesetzmäßigkeiten.

Eine Sulfogruppe in 3-, 4- oder 5-Stellung verhindert in den meisten Fällen[2]) den Eintritt in p-Stellung zum Auxochrom, so daß Sulfosäuren folgender Konstitution vorwiegend o-Oxyazofarbstoffe geben:

$NH_2(OH)$ / $.SO_3H$ — $NH_2(OH)$ / 4 / SO_3H — $NH_2(OH)$ / SO_3H

β-Naphthole und β-Naphthylamine kuppeln immer in 1-Stellung oder, wenn die 1-Stellung besetzt ist, entweder nicht oder dann unter Elimination der 1-Substituenten:

[1]) Siehe *M. P. Schmidt* und *H. Hagenböcker*: Ber. 54, 2191 (1921).

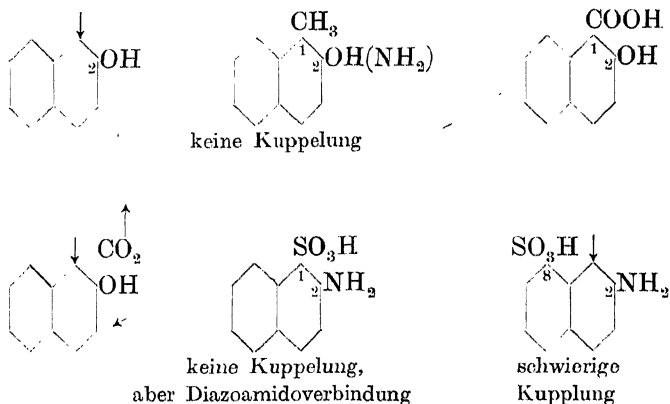
[2]) *Gattermann* und *Liebermann*: Kuppelung der 1.3-Naphtholsäure. Ann. 393, 198. — Sowie *Wanner, E.*: Kuppelung der J-Säure. S. 33. Diss. Zürich 1924.

OH; CH_3 OH(NH_2); COOH OH

keine Kuppelung

CO_2 OH; SO_3H NH_2; SO_3H NH_2

keine Kuppelung, aber Diazoamidoverbindung

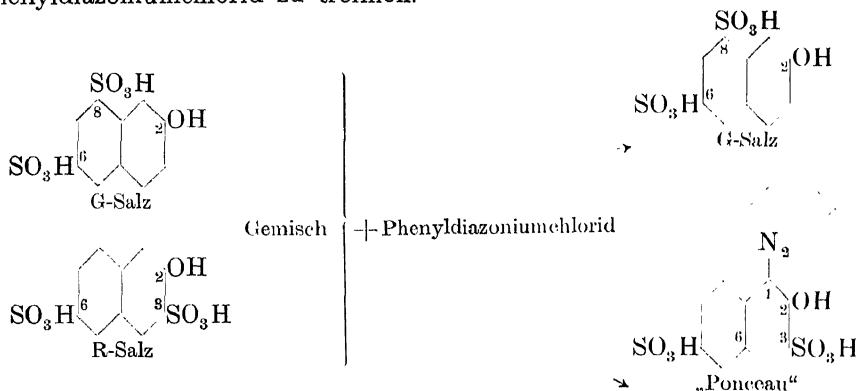
schwierige Kupplung

Die peri-Stellung (1:8) hat keinen prinzipiellen Einfluß, verzögert aber die Kuppelungsgeschwindigkeit, so daß es möglich ist, β-Naphthole oder β-Naphthylamine, die in verschiedenen Stellen sulfuriert sind, mittels Phenyldiazoniumchlorid zu trennen.

SO_3H OH SO_3H G-Salz

OH SO_3H SO_3H R-Salz

Gemisch + Phenyldiazoniumchlorid

SO_3H OH SO_3H G-Salz

N_2 OH SO_3H SO_3H „Ponceau"

Diese Methode ist heute ohne Bedeutung.

Sehr wichtig ist das Verhalten der Amidonaphtholsulfosäuren, da diese in manchen Fällen Mono- und Disazofarbstoffe bilden können. In saurer Lösung kuppeln sie meist in o-Stellung zur NH_2-Gruppe, wenn die 3-, 4- oder 5-Stelle (wie eben bemerkt) substituiert ist.

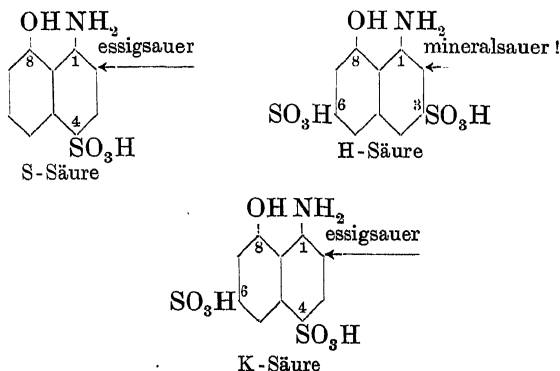
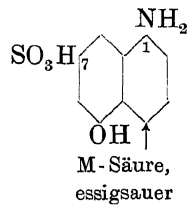
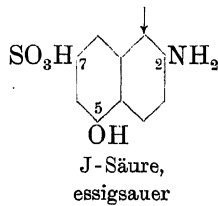
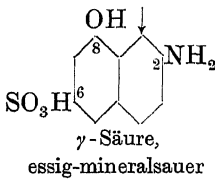
OH NH_2 essigsauer SO_3H S-Säure

OH NH_2 mineralsauer! SO_3H SO_3H H-Säure

OH NH_2 essigsauer SO_3H SO_3H K-Säure

OH ↓ NH$_2$ SO$_3$H (8, 2, 6)
γ-Säure, essig-mineralsauer

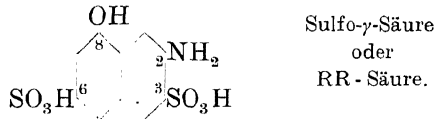
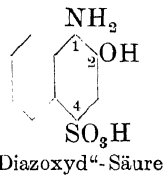
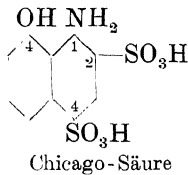
SO$_3$H ↓ NH$_2$ OH (7, 2, 5)
J-Säure, essigsauer

NH$_2$ SO$_3$H OH ↑ (1, 7)
M-Säure, essigsauer

In alkalischer Lösung kuppeln alle diese Sulfosäuren in o-Stellung zum Hydroxyl, da die 3- oder 5-Stellung dazu substituiert ist. Die J-Säure kuppelt dabei, z. B. mit Amidoazobenzol-o-monosulfosäure zum Teil auch in para-Stellung zum Hydroxyl (Diss. *Wanner*, Zürich 1924).

Es ist klar, daß die Chicagosäure und die 1.2-Amidonaphthol-4-sulfosäure überhaupt nicht neben das NH$_2$ kuppeln können:

OH NH$_2$ —SO$_3$H SO$_3$H (4, 1, 2, 4)
Chicago-Säure

NH$_2$ OH SO$_3$H (1, 2, 4)
„Diazoxyd"-Säure

OH NH$_2$ SO$_3$H SO$_3$H (8, 2, 6, 3)
Sulfo-γ-Säure oder RR-Säure.

Die Sulfo-γ-säure verhält sich wie die γ-Säure (siehe diese).

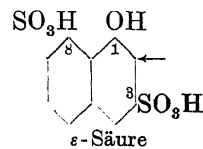
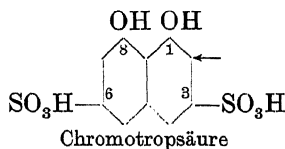
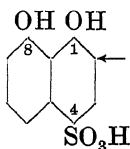
Es gibt nun einige wichtige Ausnahmen in dem Verhalten der in saurer Lösung kuppelnden Amidonaphtholsulfosäuren. Alle vereinigen sich in alkalischer Lösung mit einer zweiten Diazokomponente zu Disazofarbstoffen, ausgenommen die γ-Säure und die Sulfo-γ-Säure (R. R.-Säure), sowie auch die Amidonaphtholsulfosäure 1.5.7 (auch M-Säure geheißen), eine unerklärliche Abweichung von dem zu erwartenden Verhalten.

Sämtliche Amidonaphtholsulfosäuren stimmen aber darin überein, daß sie sich nur dann zweimal mit Diazoniumsalzen vereinigen lassen, wenn sie zuerst sauer und dann alkalisch kombiniert werden. Die H-Säure muß überdies mineralsauer gekuppelt werden, wogegen die anderen Sulfosäuren auch in stark essigsaurer Lösung o-Amido-azo-Farben geben.

peri-Dioxynaphthalinsulfosäuren, z. B.

OH OH ← SO$_3$H (8, 1, 4)
Dioxynaphthalinsulfosäure S

OH OH ← SO$_3$H— —SO$_3$H (8, 1, 6, 3)
Chromotropsäure

SO$_3$H OH ← SO$_3$H (8, 1, 3)
ε-Säure

kuppeln in o-Stellung zu den Hydroxylen, entsprechend den auf S. 103 angegebenen Gesetzmäßigkeiten.

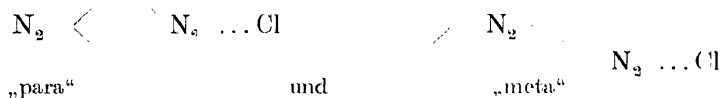
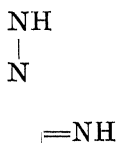
Verhalten der Azofarbstoffe.

Azofarbstoffe mit Hydroxylgruppen oder Amino-azofarbstoffe können sich noch einmal mit weiteren Azokomponenten verbinden, wobei die auf S. 102 erwähnten Dis- und Trisazofarbstoffe entstehen. Daß es bei Aminonaphtholen nicht gleichgültig ist, ob man zuerst die Azogruppe neben die NH_2-Gruppe oder neben die OH-Gruppe dirigiert, wurde bereits betont.

Definition der primären Disazofarbstoffe.

Disazofarbstoffe, welche dadurch entstehen, daß man auf eine gegebene Kuppelungskomponente zweimal eine Diazoverbindung einwirken läßt, nennt man ususgemäß **primär.**

Azofarbstoffe, welche eine freie Aminogruppe enthalten, kann man noch einmal diazotieren. Dabei entstehen aus den p- und m-Amino-azofarbstoffen richtig kuppelnde Diazoniumsalze, die sich mit Azokomponenten weiter kuppeln lassen:

N_2 ... N_2 ... Cl „para" und N_2 ... N_2 ... Cl „meta"

Vollkommen abweichend verhalten sich nun die o-Aminoazofarbstoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur meist gar nicht mit salpetriger Säure reagieren; vielleicht liegen sie als Hydrazonchinonimine vor, z. B.:

Ja, gewisse Eigenschaften, wie die leichte Zersetzlichkeit beim Kochen mit Säuren, haben sogar der Vermutung gerufen, daß Diazoaminoverbindungen vorliegen[1]). Dagegen geben sie, in konz. Schwefelsäure gelöst, mit HNO_2 behandelt, die Oxyazofarbstoffe[2]).

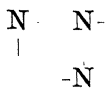
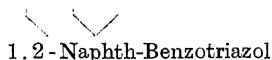
Bei der Oxydation mit Chromsäure, in gewissen Fällen sogar mit salpetriger Säure, entstehen äußerst beständige *v*-Triazole:

---

[1]) *T. H. Lawson*, Ber. 18, 2422 und (*Zincke*) 3136 (1885), sowie Ber. 27, 2378 (1894) und 28, 2201 (1895); *Michaelis* und *Erdmann*: Ber. 54, 2191 (1921); *Schröder* und *Brühl*: 5-Amino-1.3-Benz-Triazol aus Chrysoidin mit $CuO + NH_3 + H_2O$, Ber. 54, 2191 (1921).

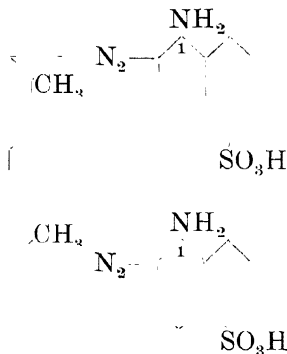
[2]) Z. B. Benzolazo-*β*-Naphthylamin gibt glatt Benzolazo-*β*-Naphthol. Eigene Beobachtung mit v. *Waldkirch*.

N · N-
|
-N
Smp 105—107°.

1.2-Naphth-Benzotriazol

auch ψ-Azimide geheißen, die so beständig sind, daß ihre Sulfosäuren sogar der Alkalischmelze unterworfen werden können[1]).

Diese ν-Triazole haben eine gewisse Bedeutung für Baumwollazofarbstoffe erlangt (siehe Sambesirot) und haben Ähnlichkeit mit den Azimiden aus o-Diaminen und anderen o-Aminokörpern (siehe S. 90).

In dieser Hinsicht muß noch erwähnt werden, daß Benzopurpurin 6 B oder Diazobrillantschwarz R (By.), das in der Literatur als diazotierbar erwähnt wird, sicher nicht die vermutete Konstitution hat. Dieser Farbstoff soll die Formel

NH_2
N_2—
CH_3
SO_3H
CH_3
NH_2
N_2
SO_3H

Diazobrillantschwarz R (By.)
Farbstofftabellen von *Schultz-Julius*, Nr. 364. 5. Aufl.

haben, aber eine von *Battegay* und *Kapeller* gemachte Untersuchung beweist, daß diese Behauptung unrichtig ist. Der Farbstoff ist als o-Aminoazofarbstoff in der Tat nicht diazotierbar und aus der Literatur zu streichen.

Definition der sekundären Disazofarbstoffe.

Farbstoffe, welche aus einem diazotierten Amidoazofarbstoff durch nochmalige Kuppelung entstehen, nennt man ususgemäß **sekundäre** Disazofarbstoffe.

In gleichem Sinne spricht man von primären Trisazofarbstoffen (z. B. das auf S. 102 erwähnte Tris-Phenylazophenol von *Grandmougin*) und von sekundären Trisazofarbstoffen (z. B. Benzolichtblau u. a. m.). Primäre Tetrakisazofarbstoffe sind bis jetzt meist nur auf der Faser erzeugt worden, dagegen kommen eine ganze Reihe von sekundären Tetrakisazoverbindungen, sowie eine Unmenge von sogenannten „gemischten Polyazofarbstoffen“ in den Handel.

[1]) Siehe die Triazole bei den J-Säurefarbstoffen, S. 153.

Nomenklatur.

Man hat versucht, durch bestimmte Bezeichnungen die Azofarbstoffe in ein System einzureihen, ist aber zu keinem ganz befriedigenden Resultat gekommen[1]). *Bucherers* Bezeichnung, obwohl eindeutig, wird für kompliziertere Verbindungen so unförmlich, daß man sie selten gebraucht. Hier wird das leichtverständliche numerierte Pfeilschema verwendet werden, das einen sofortigen Überblick gestattet.

A ——→ B heißt, man diazotiert A und kuppelt mit B.

A ←—— B heißt natürlich, daß man B diazotiert und mit A kuppelt.

B heißt, daß man A tetrazotiert und zuerst mit B und darauf mit C kuppelt.

C

Die Operation kann auch so vorgenommen werden, daß man A zuerst „halbdiazotiert", kuppelt und dann wieder diazotiert (siehe Columbiaschwarz FF).

.B← ←C heißt, daß man A tetrazotiert, zuerst mit B kuppelt,

→D

darauf C diazotiert und mit A 1→B 2 kuppelt,

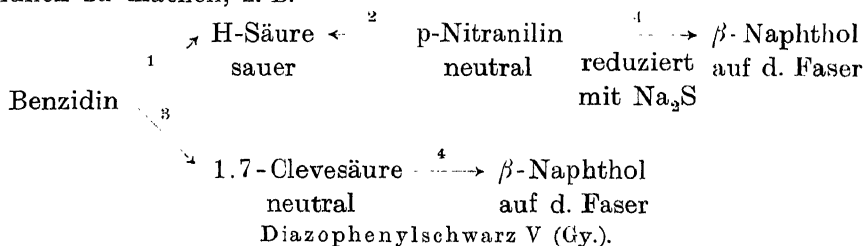
worauf man die verbleibende Diazogruppe mit D kombiniert.

Durch den Zusatz alkalisch, sauer, neutral drückt man aus, daß man die Kuppelungen so oder anders ausführt.

Durch die Anwendung des numerierten Pfeilschemas ist es möglich, jeden noch so komplizierten Polyazofarbstoff auch dem Anfänger verständlich zu machen, z. B.

Benzidin 1↗ H-Säure sauer ←2 p-Nitranilin neutral —4→ (reduziert mit Na_2S) β-Naphthol auf d. Faser

Benzidin 3↘ 1.7-Clevesäure neutral —4→ β-Naphthol auf d. Faser

Diazophenylschwarz V (Gy.).

Diese Bezeichnung ist eine Art chemischer Bildersprache, für den Philologen unbefriedigend, dafür aber eindeutig.

Kuppelungsenergie.

Am raschesten kuppeln diazotierte Poly-Nitraniline, Nitraniline, Chlor- und Chlornitraniline, so wie Benzidindisulfosäuren. Weniger rasch reagieren Anilinsulfosäuren und noch langsamer Naphthylaminsulfosäuren. Anilin und Toluidine kuppeln noch leicht mit Salicylsäure, wobei man allerdings

[1]) Siehe *Winther* II, S. 1124.

schon eiskalte Natronlauge zur Reaktionsbeschleunigung nehmen muß, wogegen Benzidin und o-Tolidin in alkalischer Lösung im Laufe einer Stunde glatt einmal mit Salicylsäure kuppeln (siehe auch unter Benzidinfarbstoffe).

Anisidine und Phenetidine kuppeln mit Salicylsäure nur noch glatt bei ca. —10° in Gegenwart von starker Natronlauge. o-Amidophenole kuppeln kaum mehr mit Salicylsäure. Nitroamidophenole und -kresole geben ebenfalls keinen Azofarbstoff mehr, auch nicht die etwas besser kuppelnde Amidosalicylsäure.

Salicylsäure gehört zu den am schwierigsten kuppelnden Kuppelungskomponenten. Der Leichtigkeit nach, mit welcher Kuppelungskomponenten sich mit Diazokomponenten verbinden, erhalten wir ungefähr folgende Aufstellung:

Resorcin, m-Phenylendiamine, α-Naphthol, m-Phenylendiaminsulfosäure, β-Naphthol, R-Säure, Schäffersäure, Chromotropsäure (essigsauer), S-Säure, K-Säure, M-Säure, J-Säure, H-Säure, SS-Säure, γ-Säure, (alkalisch, sauer leichter!), G-Säure, m-Kresotinsäure, o-Kresotinsäure, Salicylsäure.

Diese Reihe stellt nicht eine absolute Tatsache dar, denn in manchen Fällen kommt es nicht nur auf die Kuppelungskomponente, sondern ebensosehr auf die Diazokomponente an, so daß nur der Versuch einwandfreien Aufschluß geben kann. Die Angaben auf S. 99 über die verschiedenen Arten der Kuppelung zeigen auch, wie außerordentlich verschieden man arbeiten kann. Es sei nur darauf hingewiesen, daß Sulfanilsäure fast momentan mit β-Naphthol kuppelt, dagegen erst im Laufe einiger Stunden mit Diphenylamin, weshalb man im letzteren Falle ganz anders vorgehen muß (siehe Orange IV oder Tropäolin). Es ist in manchen Fällen weiter unten einiges über dieses Gebiet erwähnt.

Statistik, Giftigkeit und allgemeine Eigenschaften.

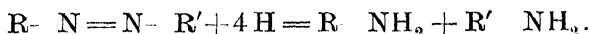
1914 waren dem Werte nach rund $^1/_4$ der künstlichen Farbstoffe Azofarben (ca. 125 Mill. Frs.) und über 1000 verschiedene Verbindungen kamen unter weit über 3000 verschiedenen Namen in den Handel. (Zum Vergleich sei erwähnt, daß es nur 1200 verschiedene Mineralien auf dem Erdball gibt.)

Über die Giftigkeit der Azofarbstoffe ist eigentlich sehr wenig bekannt. Sie werden in vielen Ländern zum Färben von Lebensmitteln unter genau vorgeschriebenen Bedingungen zugelassen (z. B. in Amerika, wo ein maximaler Aschengehalt angegeben ist. Man reinigt die Farbstoffe durch fraktionierte Fällung mit wässerigem Alkohol). In Frankreich sind die Azofarbstoffe verboten.

Aus meiner Praxis sind mir drei sichere Fälle bekannt, wo Arbeiter, die jahrelang mit Azofarbstoffen zu tun hatten, durch Blasenkrebs zugrunde gingen. In einem Falle ist der Patient sicher nicht mit Anilin oder Benzidin in Berührung gekommen, sondern er war Vor-

arbeiter der Mahlstation und atmete den feinen Staub der Azofarbstoffe jahrelang ein. Daß anderseits Azofarbstoffe nicht sehr giftig sein können, muß aus der Tatsache geschlossen werden, daß z. B. eine einzige New Yorker Limonadenfabrik jährlich über 5000 kg Amaranthgemisch mit einem Sechstel Lichtgrün SF gelblich zum Färben von künstlichem Traubensaft verbraucht (frdl. Mitteilung von Dr. *Staub*, St. Louis).

Alle Azofarbstoffe[1]), ohne Ausnahme, werden durch starke Reduktionsmittel in Amine gespalten, nach der Gleichung:

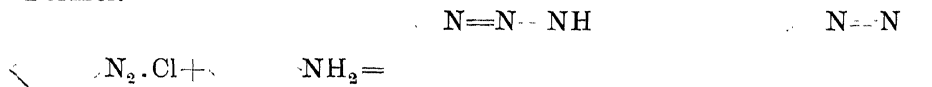
$$R-N=N-R' + 4H = R-NH_2 + R'-NH_2.$$

Die dabei erhaltenen Basen sind zum Teil die unveränderten Ausgangsmaterialien, zum Teil sind es neue Amine, Diamine und Amidophenole. Diese neuen Amine spielen bei der Identifizierung von Azofarbstoffen unbekannter Konstitution eine große Rolle und die bedeutenderen Farbwerke haben besondere Methoden ausgearbeitet, um diese Amine rasch und sicher identifizieren zu können. Weniges ist in der Literatur darüber zu finden und nicht alle der wichtigeren „Spaltprodukte" der Azofarbstoffe sind allgemein bekannt geworden. Die einzige genauere Angabe findet sich in *Arthur Greens* ausgezeichnetem Buche: „*Analysis of Dyestuffs*" (3. Auflage, 1921, London), während sich *Lunge-Berl* (7. Auflage, 1924) darüber ganz ausschweigen.

Die Untersuchungsmethode wird nicht genau nach den Angaben *Greens* ausgeübt, sondern wie im Anhang beschrieben ist.

Monoazofarbstoffe der Benzolreihe.

Der einfachste und auch älteste Monoazofarbstoff der Benzolreihe ist das Amidoazobenzol, welches erhalten wird, wenn man salpetrige Säure auf ein Gemisch von Anilin und salzsaurem Anilin einwirken läßt. Das zuerst entstehende Diazoamidobenzol lagert sich innerhalb mehrerer Stunden, besonders bei 30 bis 40° in das Amidoazobenzol um[2]).

Formel:

$$-N_2.Cl + \quad -NH_2 = \quad -N{=}N-NH- \quad \longrightarrow \quad -N{=}N- \quad -NH_2$$

in Gegenwart von salzsaurem Anilin
λ in HCl = 491,0.

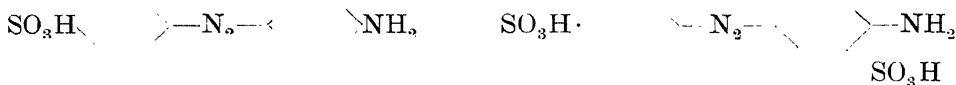
Das Amidoazobenzol verwendet man in der Form der Base zur Herstellung von Wachsfarben (Schuhwichse, Kerzen, Stanniolfarben in alko-

---

[1]) Naphthamingelb (s. unter Thiazinen, Soc. Dyers July 1924). Die Behauptung im Journal of Dyers and Colourists, daß sich das Napthamingelb NN nicht reduzieren lasse, ist unrichtig, indem z. B. Titanchlorür diesen Azofarbstoff (s. d.) ohne weiteres in zwei Moleküle Dehydrothiotoluidinsulfosäure zerlegt. Wieso diese unrichtige Behauptung aufgestellt werden konnte, ist mir unklar.

[2]) *Mène*, Comp. rend. 52, 311 (1861); *Dale* und *Caro*, E. P. 3307 (1863), Darstellung Ber. 19, 1952, *Fierz*, Farbenchemie. Sulfosäuren siehe: D.R.P. 4186; 9384 (1878) I; 439/441 (*Graessler*).

holischer Lösung). Ferner ist seine Sulfosäure und die Disulfosäure ein sehr lichtechter Wollfarbstoff, der auch zur Herstellung von direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen (s. Benzolichtrot 8 BL) viel verwendet wird. Sowohl die Monosulfosäure, als auch die Disulfosäure geben hervorragend lichtechte Wollfärbungen, vorausgesetzt, daß keine Verunreinigungen im Farbstoff enthalten sind. Die zweite Sulfogruppe tritt in ortho-Stellung zur NH_2-Gruppe ein und man erhält auch bei sehr starker Sulfuration und ausgedehnter Reaktionsdauer nur eine Disulfosäure, wie man sich leicht durch Titration des Bariumsalzes mittels Sodalösung überzeugen kann (eigener Versuch). Man beobachtet ganz allgemein, daß die Einführung einer Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Amidogruppe die Lichtechtheit der Farbstoffe erhöht, noch wichtiger scheint jedoch die Abwesenheit von basischen und neutralen Verunreinigungen zu sein.

SO_3H—⟨ ⟩—N_2—⟨ ⟩—NH_2 SO_3H—⟨ ⟩—N_2—⟨ ⟩—NH_2 (mit SO_3H)

Echtgelb (By); λ in HCl = 492,0; 516,0.

Es gelingt auch, die Sulfosäuren des Anilins recht glatt mit Anilin und seinen Homologen zu kuppeln, wenn man statt der freien Basen oder deren Salze gewisse Substitutionsprodukte verwendet. So kuppelt das p-Toluolsulfamid des Anilins befriedigend mit Sulfanilsäure, und die ω-Methylsulfosäure der gleichen Base gibt den normalen Azokörper (siehe auch unter Benzolichtrot 8 BL).

Das p-Toluolsulfoanilid kann nach der beendeten Kuppelung mit konzentrierter Schwefelsäure verseift werden, während die ω-Methylsulfosäure sogar beim bloßen Erwärmen mit verdünnten Säuren in Amidoazobenzolsulfosäure, Formaldehyd und schweflige Säure gespalten wird. Die leichte Verseifbarkeit derartiger Farbstoffe hat *Green* veranlaßt, diese ω-Sulfosäuren als Farbstoffe für A c e t a t s e i d e vorzuschlagen, indem bei vorsichtigem Färben die Acetylcellulose den zuerst kolloidal ausgeschiedenen basischen Farbstoff absorbiert:

a) SO_3⟨ ⟩N_2 ⟨ ⟩NH SO_2—C_7H_7

SO_3H—⟨ ⟩—N_2—⟨ ⟩—NH—SO_2—C_7H_7

$\xrightarrow[\text{verseift}]{}$ SO_3H—⟨ ⟩—N_2—⟨ ⟩—NH_2 + C_6H_7—SO_3H (p-Toluolsulfosäure)

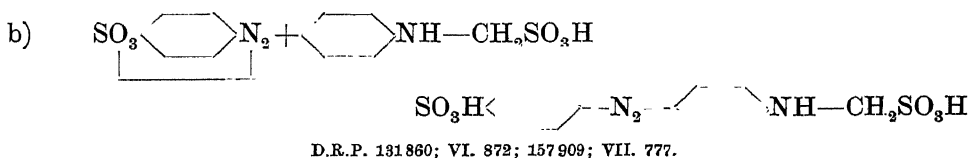
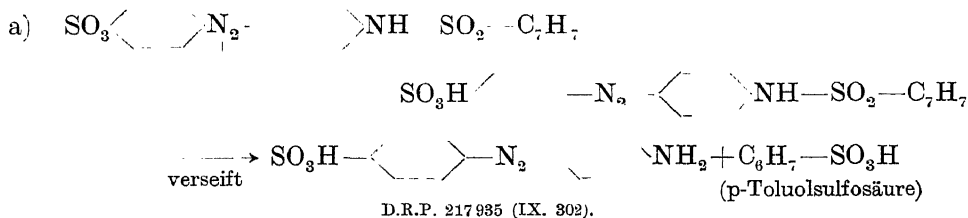
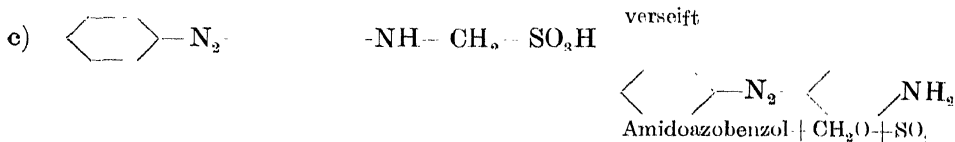
D.R.P. 217935 (IX. 302).

b) SO_3⟨ ⟩N_2 + ⟨ ⟩NH—CH_2SO_3H

SO_3H—⟨ ⟩—N_2—⟨ ⟩—NH—CH_2SO_3H

D.R.P. 131860; VI. 872; 157909; VII. 777.

c) $C_6H_5-N_2-C_6H_4-NH-CH_2-SO_3H$ verseift $C_6H_5-N_2-C_6H_4-NH_2$

Amidoazobenzol + CH_2O + SO_2

A. Green: J. Soc. of Dyers. 39, Jan. 1923, Nr. 1.

Es hat sich bei der genaueren Untersuchung aber gezeigt, daß es gar nicht nötig ist, die von *Arthur Green* vorgenommene Veresterung mit Formaldehyd und schwefliger Säure vorzunehmen, weil die freien Basen verschiedener Amidoazokörper eine genügende Löslichkeit in Wasser haben, um daraus von dem Celluloseacetat aufgenommen zu werden. Als geeignete Basen haben sich z. B. erwiesen:

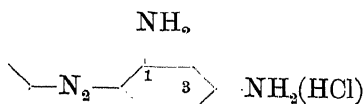
Amidoazobenzol oder Azonin R,
Amidoazotoluol oder Azonin RR,
Amidoazonaphthalin oder Azonin S und
o-Dianisidin oder Azonin O.

Diese Produkte werden von *Cassella* in den Handel gebracht, aber von vielen anderen Fabriken ebenfalls empfohlen.

Auch andere p-Diamine lösen sich leicht in der Acetatseide, werden also aus dem Wasser extrahiert, wie Chloroform z. B. das Jod dem Wasser entzieht. Die so erhaltenen Färbungen können auf der Faser leicht diazotiert werden, wobei es allerdings ziemlich lange dauert bis die Reaktion beendet ist. Auch die Kuppelung dauert begreiflicherweise geraume Zeit (20 Minuten und länger bei 0°). Als guten Entwickler empfehlen die Farbenfabriken *Cassella* und auch *Saint-Denis* die 2.3-Oxynaphthoesäure (Entwickler ON), oder das Naphthol AS, aber auch β-Naphthol, m-Diamine und Pyrazolon können manchmal gebraucht werden. Bemerkenswert ist, daß die so erhaltenen sehr waschechten Färbungen mit Hydrosulfit nicht mehr abgezogen werden können, auch werden die Färbungen, selbst bei sorgfältigem Färben, leicht fleckig, weil der Acetatfaden oft nicht gleichmäßige Struktur zeigt.

Halogen bewirkt, im Gegensatz zur Sulfogruppe, nur eine unbedeutende Steigerung der Lichtechtheit, dagegen sind ortho-ständig zur NH_2-Gruppe substituierte Azofarbstoffe häufig etwas günstiger und auch waschechter.

Durch Einführung einer zweiten Amidogruppe in das Amidoazobenzol entsteht das wichtige Chrysoidin, oder das Diamidoazobenzol von der Formel:

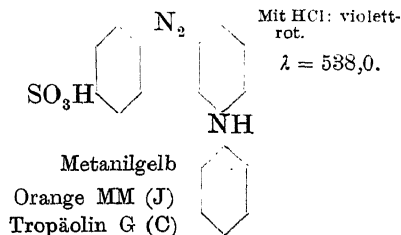
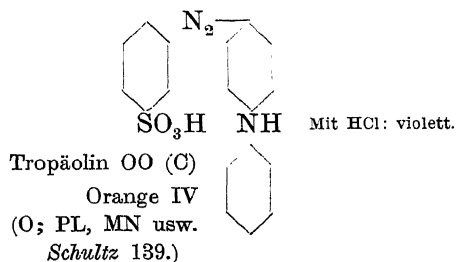
$C_6H_5-N_2-C_6H_3(NH_2)^{1}-NH_2(HCl)^{3}$

Mit H_2SO_4: braungelb.
Mit NaOH: brauner Niederschlag.
λ in $H_2O = 461{,}0$.

Witt: Ber. 10, 350 u. (654) 1877).

Man stellt es durch die Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf eine neutrale verdünnte Lösung von m-Phenylendiamin dar. Durch Umkrystallisieren aus Wasser kann das salzsaure Salz in schönen blau-

glänzenden Prismen erhalten werden. (Sie sind rhombisch oder tetragonal[1].) Der Farbstoff färbt ein rotgelbes Braun. Rötere Marken erhält man, wenn man an Stelle des Phenylendiamins das Methyl-Phenylendiamin, d. h. das m-Toluylendiamin 1.2.4 verwendet. Beide Produkte dienen zum Braunfärben von Papier, Wolle, tannierter Baumwolle und in den letzten Jahren von Leder, wo sie im Gemisch mit sauren Farbstoffen (nacheinander aufgefärbt) eine sehr große Verwendung finden. Die Lichtechtheit der Chrysoidine, die von *Caro* und *Witt* schon 1875/76 entdeckt wurden, ist recht mäßig. Dagegen ist die Waschechtheit, wie bei den meisten Tannin-Brechweinsteinfarben, befriedigend, und in bezug auf Billigkeit sind sie noch immer ohne Konkurrenz. Eine Zeitlang wurden die Färbungen auf Baumwolle viel mit diazotiertem Nitranilin auf der Faser nachbehandelt, wodurch dunkelbraune, sehr waschechte Töne entstehen. Diese Entwicklerfarben spielen auch heute eine ziemliche Rolle, aber die Entwicklerfarben aus Chrysoidin sind zum Teil durch billiger und einfacher zu färbende, ebenfalls zu entwickelnde Direktfarben, vom Typus des Nitrazolbrauns, ersetzt worden.

Neben dem Amidoazobenzol und seinen Sulfosäuren, welche als wichtige Ausgangsmaterialien für Disazofarbstoffe dienen, gibt es einige sulfurierte Monoazofarbstoffe der Benzolreihe, welche aus Sulfanilsäure und Metanilsäure durch Kuppeln mit Diphenylamin entstehen. Diazosulfanilsäure vereinigt sich leicht mit Diphenylamin in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Salzsäure. Viele Fabriken ziehen es vor in wässeriger Lösung zu arbeiten, wobei man das Diphenylamin in 90%iger Schwefelsäure löst und langsam in kaltes Wasser einfließen läßt. Durch diese Arbeitsweise erhält man einen so feinverteilten Diphenylaminniederschlag, daß Kuppelung eintritt. Es entsteht das wichtige Tropäolin oder Orange IV. Auch das Metanilgelb, analog aus Metanilsäure erhalten, spielt in der Wollfärberei eine große Rolle. Beide Farbstoffe sind säureunecht, aber billig, rein und genügend lichtecht. Durch Sulfuration des Orange IV erhält man das Brillantgelb S (B; t. M)[2], das säureechter ist, aber nicht auf beschwerte Seide zieht.

Formeln:

Darstellung *Fierz*: G. O. d. F., 2. Aufl. 136.

[1]) Bestimmung von Prof. *P. Niggli*, Zürich. [2]) D.R.P. 21903 (1882) I. 442 (*Dahl*).

Aus dem Tropäolin stellt man durch Nitrosieren[1]) und Oxydieren mit verdünnter Salpetersäure das Azogelb, auch Indischgelb, Jasmin, Citronin usw. genannt, dar. Aus dem Metanilgelb erhält man durch Bromieren ein billiges, viel gebrauchtes Papiergelb[2]). Das Metanilgelb und dessen Dibromderivat (Jaune Métanile bromé, Poirrier) wird in der Papierfärberei viel verwendet (Kuverts). Die Abwässer sind bei Verwendung von Metanilgelb fast farblos.

NO_2

NO_2
N.H
SO_3H

N_2

Azoflavin (B)

Azogelb (M.) (K.) (t. M.)

Indischgelb (By.) (C.)

Mit HCl verd.: keine Änderung.
„ „ konz.: rot; + H_2O = gelb-trübe löslich.
λ in H_2SO_4 = 540,0.

Siehe *Fierz*: G. O. d. F. 2. Aufl. 138.

Nitrotropäolin erhält man aber auch nach dem Vorschlag von *Emilio Noelting*[3]), wenn man Amidoazobenzol mit Dinitrochlorbenzol kondensiert und dann sulfuriert. Azoflavin F.F. Genauere Angaben darüber findet man in *Fierz*: G.O.d.F., 2. Aufl. 142[4]).

Die nitrierten Tropäoline gehören zu den wichtigsten gelben Woll- und Lederfarbstoffen, besonders in Verbindung mit Chrysoidin und Bismarckbraun. Auch für zinn-phosphatbeschwerte Seide sind sie unentbehrlich, da man keine Farbstoffe kennt, die gleich gut auf Mineralcharge aufziehen und gleichzeitig genügend säureecht gegen die Avivage sind.

Aus Dimethylanilin und Diazosulfanilsäure entsteht in essigsaurer Lösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat das Methylorange (A.G.F.A.), Orange III, Helianthin (B) usw.[5]), welches wegen seiner enormen Säureempfindlichkeit als Indicator in der Titrieranalyse verwendet wird. Säuren bewirken den Umschlag von Gelb nach Rot. Als Textilfarbstoff hat das Methylorange nie Bedeutung gehabt.

Auch der dem Chrysoidin analoge Farbstoff aus Anilin-Resorcin und Sulfanilsäure-Resorcin, das Sudan G und Chrysoin (Resorcingelb) haben

---

[1]) Die leichte Bildung eines Nitroso-Körpers aus dem Tropäolin und dem Metanilgelb erlaubt es, diese Substanzen als Indicatoren bei der Titrierung von Aminen mit Mineralsäure und salpetriger Säure zu verwenden. Diese mono-Azofarbstoffe sind in mineralsaurer Lösung intensiv rot und werden sofort in die sehr schwach gelblich gefärbten Nitrosamine übergeführt, sowie ein minimaler Überschuß an salpetriger Säure vorhanden ist. Für den praktischen Gebrauch im Laboratorium ist diese Methode ebenso einfach als die Tüpfelprobe auf Jodkaliumstärkepapier. Man braucht nur einige Tropfen einer 1%igen Lösung des Alkalisalzes dieser „Tropäoline", um eine deutliche Rotfärbung zu erhalten.

[2]) D.R.P. 26642, I. 546 (1882). [3]) D.R.P. 42276, I. 326 (1882).

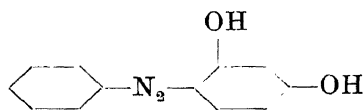
[4]) *Noelting* schlägt allerdings an Stelle des Amidoazobenzols dessen Disulfosäure vor. D.R.P. 22268, I. 326 (1892) und 42276, I. 326 (1882).

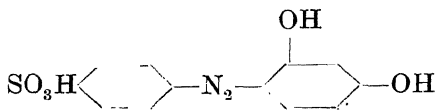
[5]) *Grieß*: Ber. 10, 528 (1877).

wegen der mäßigen Echtheit und ungenügenden Ausgiebigkeit keine große Bedeutung mehr. Beide färben auf Wolle ein rötliches Gelb.

Formeln:

$$C_6H_5-N_2-C_6H_3(OH)-OH \qquad SO_3H-C_6H_4-N_2-C_6H_3(OH)-OH$$

Sudan G (A) — (*Bayer* u. *Jäger*: Ber. 8, 151 (1875).

Chrysoin (B) (t. M.) — *Grieß*: Ber. 11, 2195 (1878).

In Alkohol löslich: H_2SO_4 konz.: gelb, NaOH: orangegelb.

Monoazofarbstoffe der Benzol-Azo-Naphthalinreihe.

Die Anzahl der bekannten und verwendeten Mono-Azofarbstoffe der Benzol-Naphthalingruppe:

-N₂ und —N₂—

ist sehr groß. Dazu kommt noch, daß jedes Produkt, wie immer auf dem Gebiete der Farbenchemie, unter vielen verschiedenen Namen im Handel ist, so daß es unmöglich wäre, eine vollständige Zusammenstellung zu geben. Die tabellarische Zusammenstellung orientiert daher nur über einige der wichtigeren Produkte[1]).

Die Nuancen der Benzol-Naphthalin-monoazofarbstoffe variieren von Orange bis Violett und Blau, während grüne Monoazofarben nicht bekannt sind. Die blauen Produkte spielen aber technisch bis heute eine untergeordnete Rolle, da sie leider nicht genügend lichtecht sind. Das noch zu lösende Problem ist die Auffindung eines lichtechten und waschechten egalisierenden Azofarbstoffes von der Nuance des Patentblau und Alizarinsaphirol B. Die Kombination 2.4-Dinitroanilin-γ-säure[2]) dürfte mit ihrer blauschwarzen Nuance den tiefsten Farbton von Monoazofarbstoffen darstellen.

Die Darstellung dieser Monoazofarbstoffe aus gegebenen Zwischenprodukten ist meist sehr einfach. Das Amin der Benzolreihe wird mit Mineralsäure und Natriumnitrit in den Diazoniumkörper übergeführt, was bei säurelöslichen Aminen in möglichst konzentrierter Lösung mit einem kleinen Überschuß an Säure (Salzsäure oder Schwefelsäure) bei 0^0 bis 10^0 innerhalb 10 bis 30 Minuten erfolgt. Die Apparate sind Holzkufen mit Holzrührern.

In gewissen Fällen muß man das schwerlösliche Amin in konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure diazotieren (Dinitroanilin, Dichloranilin usw.)

[1]) Siehe auch besonders *G. Schultz*: Farbstofftabellen und der analoge Colour-Index.

[2]) D.R.P. 228 795 (1909), X. 833, By.

und dann die überschüssige Mineralsäure bei 0° in Gegenwart von Eis mit Sodalösung oder Natriumacetat (Formiat) neutralisieren.

Die Vereinigung mit dem Amin oder Phenol der Naphthalinreihe wird auf verschiedene, jeweils auszuprobende Arten bewerkstelligt.

Die fast neutrale Diazolösung wird mit dem Naphthol-Natrium (oder dessen Sulfosäuren) gemischt und darauf Natronlauge oder Soda bei 0 bis 5° rasch zugegeben, bis die Reaktion schwach laugenalkalisch oder bei Soda bicarbonat-alkalisch ist. In dieser Weise wird das Säureorange A, die Kombination Sulfanilsäure-β-Naphthol meistens fabriziert.

Man vermischt die Diazolösung oder die Suspension des schwerlöslichen Diazoanhydrides (bei Sulfosäuren oder Amidophenolen) in dünnem Strahle mit der eiskalten Naphthol- oder Aminlösung. Naphthole löst man meist in der berechneten Menge an Lauge (NaOH) und gibt noch so viel Soda hinzu, daß am Schlusse keine Kohlensäure entweichen kann (Bicarbonat). Amine werden oft in alkalischer Lösung gekuppelt (H-Säure, γ-Säure usw.) genau wie Naphthole, sehr oft aber muß man in Natriumacetatlösung arbeiten, weil sonst schlechte Ausbeuten erhalten werden (Naphthionsäure, Clevesäuren u. a. m.). α-Naphthylamin löst man in sehr verdünnter Salzsäure und vermischt die noch warme mineralsaure Lösung mit der Diazoniumlösung, in der so viel Eis vorhanden ist, daß zum Schlusse der Vermischung die Temperatur ca. 5° C beträgt. Darauf stumpft man innerhalb einiger Stunden mit verdünnter Sodalösung (Natriumacetat, Natriumformiat) die freie Mineralsäure bis zum Verschwinden der „congo-sauren“ Reaktion ab.

Die Dauer der Kuppelung beträgt oft wenige Sekunden, oft 24 und mehr Stunden. Daß sich bei schlecht gewählten Versuchsbedingungen manchmal Diazoamidokörper oder Diazoäther bilden, wurde schon auf S. 97 erwähnt. Es ist deshalb vorsichtig, die Zeit der Fabrikation nicht zu kurz zu wählen, sondern immer mindestens 2 Stunden vergehen zu lassen, bevor man den Farbstoff isoliert. Nur zu oft übersieht der Anfänger, daß die vollkommene Vermischung von Flüssigkeiten in Gefäßen von 2000 bis 30000 l Inhalt allein viele Minuten beträgt! Sehr energisch wirkende Rührer (Planetenrührer u. a. m.) sind nicht empfehlenswert, da sie Schaum erzeugen und viel Kraft verbrauchen. Bevor der Farbstoff gewonnen wird, soll man sich an Hand eines kleinen Musters überzeugen, ob die Reaktion beendet ist. Dies erkennt man an verschiedenen Reaktionen: 1. Der Farbstoff fällt in vielen Fällen nach dem Aufkochen und Aussalzen schön krystallisiert oder doch leicht filtrierbar aus. 2. Es soll kein dunkler, charakteristisch riechender Schaum entstehen, da dies auf unveränderten Diazokörper hindeutet. 3. Die Reaktion auf Diazokörper mit alkalischer R-Salz- oder H-Säurelösung (auch Resorcinlösung bei „trägen“ Diazokomponenten) soll negativ sein. Zur Ausführung dieser Reaktion bringt man einen Tropfen

des Farbstoffgemisches auf dünnes Filterpapier, evtl. bringt man einige Tropfen auf ein kleines Salzhäufchen, das sich auf dem Filterpapier befindet, um den leichtlöslichen Farbstoff auszufällen, und streicht nun mit der frischen R-Salzlösung in den farblosen „Auslauf“ der Flüssigkeit.

Das Naphthol oder Amin soll in den meisten Fällen fast vollkommen verschwunden sein; in seltenen Fällen (γ-Säure alkalisch) bleiben immer 5 bis 10% übrig, ohne daß es möglich wäre, den Überschuß zu reduzieren, weil sonst die Farbstoffausbeute sehr stark zurückgeht.

Isolierung des fertigen Farbstoffes. Je nach der Art des Produktes scheidet man den Farbstoff verschieden aus. Oftmals kann man ohne weiteres abfiltrieren, wozu man immer Filterpressen mit Baumwollfiltern benutzt. Häufig muß man noch Kochsalz zugeben, um allen brauchbaren Farbstoff zu gewinnen und eben so oft wärmt man durch Einblasen von Dampf auf 50 bis 100° und gibt 5 bis 25% (auf das Volumen berechnet) Kochsalz zu.

Nicht immer darf man alle färbenden Bestandteile ausfällen, da Nebenprodukte trübe Töne geben können. Die Art und Menge des Niederschlages beobachtet man wieder auf dünnem Filterpapier, manchmal filtriert man im Laboratorium 0,1 bis 1‰ der Flüssigkeitsmenge ab, um rasch orientiert zu sein. Wenn die Filterpresse gefüllt ist, bläst man ca. 1 Stunde Luft durch die Rahmen, um möglichst viel Mutterlauge und Salz herauszubekommen, in seltenen Fällen wird der abfiltrierte Farbstoff noch bei 200 Atm. pro qcm hydraulisch gepreßt.

(Dies ist nur bei wenigen sehr reinen und lebhaften Produkten nötig, z. B. Amidonaphtholrot, Chromotrope.)

Die Farbstoffe trocknet man auf Kupferblech- oder Eternitrahmen auf Dampfplatten offen oder im Vakuum (siehe *Fierz*: G. O. d. F., 1. Aufl., S. 232 u. ff.).

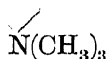
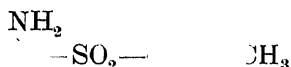
Eigenschaften der Benzol-Naphthalin-monoazofarbstoffe. Genau wie bei den Benzol-azo-benzol-monoazofarbstoffen findet man mäßig- und gut-lichtechte Produkte. Allgemeine Regeln können heute noch nicht aufgestellt werden, und es ist daher in der tabellarischen Zusammenstellung einfach die Echtheit vermerkt. Besonders erwähnenswert ist die Lichtechtheit des p-Nitranilinrot, welches keine Sulfogruppe enthält, und seiner Analogen wie Naphthol AS u. a. m. Ferner zeichnen sich viele Monoazofarbstoffe aus Chlor-Anisidinen und Chlor-(Nitro-) Phenetidinen, sowie deren Sulfosäuren, durch Echtheit aus (siehe Tabelle 118). Unter den sulfurierten Benzol-Naphthalinazoprodukten sind die Kombinationen mit Chromotropsäure und Acetyl-H-Säure wegen ihrer ausgezeichneten Lichtechtheit und ihres Egalisiervermögens bemerkenswert. Auch einige Derivate der γ-Säure, erhalten in essigsaurer Lösung (Kuppelung „ortho“ zur Amidogruppe), sind hervorragend lichtecht.

Durch Vergrößerung des Moleküls und besonders durch Einführung

von Auxochromen (OH, NH_2, NH-Alkyl, NH-Aryl) werden violette und blaue Töne erhalten. Die reinsten Blau-Nuancen entstehen durch Kombination von p-Amido-monomethyl- (resp. mono-Äthyl-) anilin (diazotiert) mit Chromotropsäure oder Dioxynaphthalinmonosulfosäure 1.8.4 in Gegenwart von Natriumacetat, sowie durch Kuppelung von 4-Amido-3-Tolusulfon-1-Dimethylamidobenzol mit den gleichen Sulfosäuren.

NH_2

$-SO_2-$ CH_3

$N(CH_3)_2$

D.R.P. *Geigy* 282214 (1913), XII. 144; *Sandmeyer*.

Diese Farbstoffe egalisieren, sind aber leider sehr lichtunecht.

Einige Monoazofarbstoffe der Benzol-Azo-Napthalinreihe.

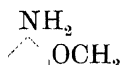
Anilin gekuppelt mit β-Naphthol { Sudan I; Fettorange, Spritorange usw.

Rotoranges Pulver: in H_2O unlöslich; in Alkohol orangerot; in H_2SO_4 blutrot.

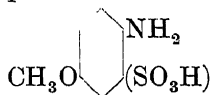
λ in $H_2SO_4 = 555{,}5$ später 525,3.

Besonders für gelbe Schuhwichse und andere Zwecke. Nicht lichtecht.

o-Anisidin

NH_2

OCH_3 β-Naphthol Sudan R (A) Pigmentpurpur A (M) (*R. Staeble*, 104)

Rote Paste: in H_2O unlöslich; in Alkohol rot; in H_2SO_4 blaurot.

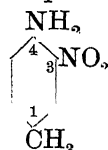
p-Amido-Anisol

NH_2 / CH_3O / (SO_3H) — β-Naphthol — Pigmentrot, Lackrot

D.R.P. 146655, VII. 452 (1913), IX. 298, X. 784, XI. 364, XII. 307, VIII. 550.

Die Gruppe des Pigmentrot ist groß und in vielen Patenten beschrieben[1]). Es zeigt sich, daß nur ganz bestimmte Komponenten lichtechte Farbstoffe geben. Vergrößerung des Moleküles, wie Einführung der $O-C_6H_5$-Gruppe[2]) gibt sublimationsechte Farben. Einführung von Halogen erhöht die Lichtechtheit. Auch die Sulfogruppe hat oft einen günstigen Einfluß, indem manchmal die Löslichkeit in Öl verhindert wird, so daß beim Lithographendruck die Farbe nicht durch das Papier schlägt.

[1]) Siehe z. B.: *Staeble, R.*: „Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie" unter Monoazofarbstoffe; ferner *Friedländer*: VII. 357, Azofarbstoffe für Farblacke. Patentzusammenstellung.

[2]) D.R.P. 156156, VIII. 718 (1903).

m-Nitro-p-Toluidin

NH_2 (4), NO_2 (3), CH_3 (1) — β-Naphthol

Pigmentechtrot HL (M)
Toluidinrot
Helioechtrot RL (By.)
ölunlöslich

Orangerotes Pulver oder Paste: in H_2O unlöslich; in Alkohol gelb; in H_2SO_4 violett.
Smp. 258°.

Patentanmeldung F. 20265. VIII. 725 (1906).

p-Nitranilin ⟶ β-Naphthol

Autolrot (B)
Pararot (M)
Pigmentrot B (M) usw.

Zinnoberrotes Pulver: in H_2O unlöslich; in Alkohol gelbrot; in H_2SO_4 fuchsinrot.
Smp. 249°.

Zusammenstellung der Patente und der großen Literatur siehe *Schultz*: Farbstofftabellen, 5. Aufl. 26.

Sehr wichtig als billiger und echter Alizarinrot- oder Mennigeersatz. Chlor- und lichtecht, dagegen nicht öl- und sublimationsecht. Die Nuance ist brauner, unscheinbarer als Alizarinrot, kann aber durch Verwendung von Türkischrotöl (Ölbeize im allgemeinen) verbessert werden. Man stellt das Produkt entweder auf der Faser dar, worüber Handbücher der Färberei und Broschüren der Farbenfabriken Auskunft geben, oder man fabriziert den Farbstoff als unlösliches Pulver, oft in Gegenwart von Substraten, das sind feine Pulver, auf denen der Farbstoff sich niederschlägt. Das chemisch reine Pararot ist außerordentlich lichtecht und erreicht in dieser Beziehung den Krapp-Aluminiumlack.

m-Nitranilin ⟶ β-Naphthol

Nitranilinorange (M) verwendet als Pigment und als Textilfarbstoff, auf der Faser erzeugt.

Oranges Pulver: in H_2O unlöslich; in H_2SO_4 fuchsinrot.
Smp. 193°.

D.R.P. 85387 (1894), IV. 673 (M).

2.4-Dinitranilin β-Naphthol

Permanentrot 2G (A)
ausgezeichnetes Produkt

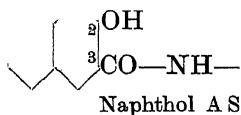
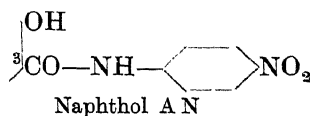
Statt zwei Nitrogruppen können auch nur eine und ein Halogen vorhanden sein. Permanentorange-rot-Marken der A.G.F.A.

p-Nitranilin resp. Nitrotoluidine — 2.3-Oxynaphthoesäureanilid resp. Oxynaphthoesäure-nitranilid

D.R.P. 256999 (1911), XI. 462 Gr. E.

(2) OH, (3) CO—NH— (Naphthalinrest, Phenyl)
Naphthol AS

und

OH, (3) CO—NH—⟨ ⟩NO_2
Naphthol AN

Darstellung der Arylamide s. *Schöpff*: Ber. 25, 2743.

Die Naphthol AS-Farben der Griesheim-Elektron[1]).

1. Naphthol AS-Grunde.

I.	Naphthol ASG	Di-Acetessig-o-Tolidid (für Gelb),
II.	Naphthol ASSW	2.3-Oxynaphthoesäure-β-Naphthalid,
III.	Naphthol ASBO	2.3-Oxynaphthoesäure-α-Naphthalid,
IV.	Naphthol ASRL	2.3-Oxynaphthoesäure-p-Anisidid,
V.	Naphthol ASBS	2.3-Oxynaphthoesäure-m-Nitranilid,
VI.	Naphthol AS	2.3-Oxynaphthoesäure-Anilid,
VII.	Naphthol AN	2.3-Oxynaphthoesäure-p-Nitranilid,
VIII.	Naphthol ASD	2.3-Oxynaphthoesäure-o-Toluidid,
IX.	Naphthol ASTR	2.3-Oxynaphthoesäure-5-Chlor-o-Toluidid.

Anmerkung. Die entsprechenden Diazokomponenten kommen als Echtbasen in den Handel in Form der Amine oder als Echt-Salze in Form der diazotierten Basen.

Die Rapid-Druckfarben sind Pasten aus irgendeinem Naphthol AS-Grund und dem Diazotat einer Base (in stabilisierter Form).

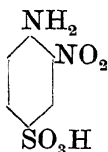
2. Naphthol AS-Entwickler (Basen).

1.	Echtgelb-Base (zu ASG)	o-Chloranilin,
2.	Echtrot RL-Base (zu ASRL)	5-Nitro-2-Aminotoluol,
3.	Echtschwarz LB-Base (zu ASSW)	o-Phenetidin, gekuppelt mit α-Naphthylamin,
4.	Echtorange R-Base	m-Nitranilin,
5.	Echtscharlach G-Base	4-Nitro-2-Aminotoluol,
6.	Echtscharlach R-Base	4-Nitro-2-Aminoanisol,
7.	Echtrot G-Base, auch GL-Base	3-Nitro-4-Aminotoluol,
8.	Echtrot 3GL-Base	2-Nitro-4-Chloranilin,
9.	Echtrot R-Base	4-Chlor-2-Aminoanisol,
10.	Echtrot BB-Base	o-Anisidin,
11.	Echtrot B-Base	5-Nitro-2-Aminoanisol,
12.	Echtgranat B-Base	α-Naphthylamin,
13.	Echtgranat G-Base	o-Aminoazotoluol,
14.	Echtscharlach TR-Base	6-Chlor-2-Toluidin,
15.	Echtrot TR-Base	5-Chlor-o-Toluidin.

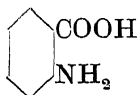
Das Naphthol AS zeichnet sich gegenüber dem p-Nitranilinrot durch schönere Nuance (Alizarinblaustich) aus. Ferner ist es leichter zu färben, da sich das Natriumsalz des 2.3-Oxynaphthoesäureanilids besonders in Gegenwart von Formaldehyd ähnlich einem Direktfarbstoff (s. d.) ohne Beizen mit der vegetabilischen Faser verbindet. Man muß das damit imprägnierte Material nicht wie beim β-Naphthol trocknen, es genügt vielmehr bloßes Abquetschen oder Schleudern[2]). Die Azofarbstoffe, erhalten aus diesem Anilid, gehören zu den echtesten Farbstoffen, die bekannt sind, und erreichen Alizarin. Durch Variation der Diazokomponenten gelingt es orange (m-Nitranilin) bis blaue (Dianisidin) Töne zu erhalten. Der Dianisidin-tetrazofarbstoff muß zur Erhöhung der Reibechtheit nachgekupfert werden.

Weitere Pigmentfarbstoffe sind in *Staebles* kleinem Buche nach der Patentliteratur zusammengestellt, sowie in *Friedländer* (a. v. O.). Sie spielen in der Lackindustrie eine bedeutende Rolle. Es sei noch erwähnt:

[1]) Auszug aus Journ. Soc. of *Dyers & Colourists* Nr. 7, S. 219 (July 1924); *Rowe and Levin.*

[2]) D.R.P. 262694 (1912), XI. 469.

NH_2 / NO_2 / SO_3H — β-Naphthol — Echtorange O (M) λ in H_2O = 489,0.

Oranges Pulver: in H_2O orange. Ca- und Ba-Lack sehr lichtecht.
D.R.P. 129539 (1901), VI. 1039.

Auch die Anthranilsäure ($COOH$, NH_2) gibt mit vielen Kuppelungskomponenten gute echte Lackfarben.

Die eben erwähnten Azoverbindungen sind alle unlöslich in Wasser (außer Echtorange) und haben als Wollfarbstoffe keinen Wert. Durch Einführung von Sulfogruppen, sei es in den Benzol- oder Naphthalinkern, entstehen wichtige wasserlösliche Produkte. Es seien erwähnt: die Kombination aus

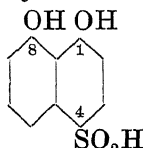
Sulfanilsäure — β-Naphthol — Orange II (B), (K), (C), (t. M) usw. Säureorange A (G) λ in Wasser = 515 und 484,4

Gelbrotes Pulver: in H_2O rotgelb; mit HCl braungelber Niederschlag; in NaOH dunkelbraun; in H_2SO_4 fuchsinrot.

Der wichtigste Monoazofarbstoff dieser Klasse, Orange II, ist lebhaft in der Nuance, genügend lichtecht und sehr billig, die Art seiner Fabrikation wurde bereits erwähnt. Er färbt wie alle folgenden Produkte nur animalische und inkrustierte vegetabilische Fasern. *Roussin* entdeckte ihn schon 1876 (Literatur *Schultz*: Farbstoff-Tabellen Nr. 145, S. 55 (1914).

Säure-Braun oder Orange I (K) (t. M). Die Kuppelung Sulfanilsäure → α-Naphthol wird wenig verwendet. (Der Farbstoff ist in den U.S.A. certified.) λ in H_2SO_4 = 589,5; 554,0.

Rotbraunes Pulver: in Wasser mit blauroter Farbe löslich; in H_2SO_4 violett.
D.R.P. 54116 (1889), II. 315.

o-Toluidin — Dioxynaphthalinsulfosäure S (Dioxy-S-Säure) OH OH (8, 1; 4 SO_3H) — Azofuchsin B (By) schwarzbraunes Pulver λ in Wasser = 522,2 mäßig lichtecht

In H_2O blaurote Lösung; in H_2SO_4 violettrot.
D.R.P. 54116 (1889), II. 315.

Anilin → Schäffersäure (SO_3H 6, OH 2) — Ponceau 4 GB (A) usw. Croceïnorange B; λ in Wasser = 515,8; 482,8; schlecht lichtecht

Feurigrotes Pulver: in H_2O orangegelb; mit HCl gelbbrauner Niederschlag; in H_2SO_4 orangegelb.
Grieß: Ber. 11, 2191 (1878).

o-Toluidin → Schäffersäure (SO_3H 6, OH 2) — Brillantorange O (M); schlecht lichtecht

Scharlachrotes Pulver: in H_2O orangegelb; in H_2SO_4 rote Lösung; mit H_2O verdünnt, Trübung.

Anilin ——→ R-Salz — Ponceau G (M) (B) usw.

Rotes Pulver: in H_2O rotorange; in H_2SO_4 kirschrot.
D.R.P. 3229 (1878), I. 377.

Anilin → G-Salz — Orange G (M) (A) (B) usw.; λ in Wasser = 504,5; 474,0; mäßig lichtecht

Manchmal prachtvoll krystallisiert, meist gelbrotes Pulver: in H_2O orangegelb; in H_2SO_4 orangegelb.
D.R.P. 3229 (1878), I. 377.

Anilin —alkalisch→ H-Säure — Echtsäurefuchsin B (By); schlecht lichtecht; λ in Wasser = 545,3

Braunes Pulver: in H_2O fuchsinrot; in NaOH orangerot; in H_2SO_4 fuchsinrot.
D.R.P. 62368 (1890), III. 606.

o-Toluidin —gekuppelt→ H-Säure — Echtsäurefuchsin B (By), schlecht lichtecht; Grenadin S (G); λ in Wasser = 545,4

Anilin —alkalisch→ Acetyl-H-Säure — Amidonaphtholrot G (M), ausgezeichnet lichtecht und egalisierend, vorsichtig zu trocknen wegen Gefahr der Verseifung der NH.CO.CH_3-Gruppe; λ in Wasser = 540,3; 502,0

Rotes Pulver: in H_2O scharlachrot; in H_2SO_4 rot.
D.R.P. 180089 (1904), VIII. 721 (By); vgl. *Fierz*: G. O. d. F., 2. Aufl., S. 120/121.

Die Anthosine sind Azofarbstoffe, hergestellt aus Benzoyl-K-Säure (Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.4.6, einer isomeren Säure der H-Säure (s. d.)). Auch die Dichlor-Benzoyl-K-Säure gibt ähnliche sehr lichtechte Monoazofarbstoffe, welche sich vor den H-Säure-Farbstoffen dadurch auszeichnen, daß sie sich auf sogenannten Substraten wie Bariumsulfat, Gips usw. niederschlagen („verlacken") lassen. Sie dienen als sehr lichtechte Pigmentfarbstoffe in der Aquarellmalerei und im Steindruck [1]).

[1]) Frz. Pat. 451878; Amer. Pat. 1073902/5. Siehe auch im Anhang.

Anilin	Chromotropsäure	Chromotrop 2R (M), gut lichtecht, egalisiert, wird von Amidonaphtholrot verdrängt. Der blaue unechte Chromlack ist ohne Bedeutung λ in Wasser = 529,5; 504,8

Braunrotes Pulver: in H_2O fuchsinrot; in H_2SO_4 rubinrot.
D.R.P. 69095 (1890), III. 588.

m-Xylidin 1.2.4	Schäffersäure	Scharlach GR (A)[1] Xylidinorange 2R (T. M) λ in Wasser = 490,0

Zinnoberrotes Pulver: in H_2O gelbrot; mit HCl brauner Niederschlag; in H_2SO_4 kirschrot.

m-Xylidin 1.2.4 →	α-Naphtholdisulfosäure 1.4.8 (S)	Wollscharlach R (*Schöllkopf*)[1]

Braunrotes Pulver: in H_2O gelbrot; in HCl blaurot; in H_2SO_4 kirschrot.
D.R.P. 40571 (1885), I. 393.

m-Xylidin 1.2.4 →	R-Salz	Ponceau 2R (A) (B) (M) (By) usw.[1] λ in Wasser = 539,5; 501,5

Braunrotes Pulver: in H_2O gelbrot; in H_2SO_4 kirschrot; mit HCl unverändert.
D.R.P. 3229 (1878), I. 377.

m-Xylidin 1.2.4	Nevile-Winther-Säure	Azococcin 2R (A)[1]

Rotbraunes Pulver: in H_2O schwer löslich; mit HCl braunroter Niederschlag; in NaOH braungelb; in H_2SO_4 fuchsinrot.
D.R.P. 26012 (1883), I. 391.

m-Xylidin 1.2.4 →	1.5-Naphthol-Sulfosäure	Cochenillescharlach 4R[1] (Sch.)

Feurigrotes Pulver: in H_2O schwer löslich; mit HCl braunroter Niederschlag; in NaOH gelbrot; in H_2SO_4 fuchsinrot.

m-Xylidin 1.2.4 →	Naphtholdisulfosäure 1.3.6	Palatinscharlach A (B)[1] λ in Wasser = 540,5; 502,4

Braunrotes Pulver: in H_2O scharlachrot; mit HCl gelber gelatinöser Niederschlag; in H_2SO_4 bläulichrot.
D.R.P.-Anmeldg. G. 3636 (1886), I. 386.

ψ-Cumidin (reines)	R-Säure Mit rohem Cumidin-Ponceau 3R	Ponceau 4R[1] (u. a.) in den U. S. A. certified λ in Wasser = 541,5; 503,2

Dunkelrotes Pulver: in H_2O kirschrot; mit HCl unverändert; mit NaOH gelber Niederschlag: in H_2SO_4 kirschrot.
D.R.P. 3229 (1878), I. 377.

p-Nitranilin →	Naphthionsäure gemischt mit o-Nitranilin	Orseille-Ersatz V (P)[1] Appollorot usw.

Braune Paste: in H_2O rotbraun; mit HCl braunroter Niederschlag; mit NaOH braunroter in H_2O löslicher Niederschlag; in H_2SO_4 fuchsinrot.
D.R.P. 6715 (1878) I. 531.

o-Anisidin →	R-Salz	Coccinin C (M)[2]

D.R.P. 7217 (1878), I. 379.

[1]) Mäßig lichtecht. [2]) Mäßig bis gut lichtecht.

o-Anisidin → Nevile-Winther-Säure { Azoeosin G (*Duisberg*) (By) (K)[1] / λ in Wasser = 545,5; 504,0

Rotes Pulver: in H_2O rot; mit HCl brauner Niederschlag; mit NaOH gelbbraun; in H_2SO_4 carminrot.

o-Anisidin (u. a.) ε-Säure { Eosamin BG (A)[1]

o-Anisidin → Schöllkopf-Säure { Azocochenille (By)[1] / λ in Wasser = 506,5; 546,5

Rotes Pulver: in H_2O rot; mit HCl und NaOH keine Veränderung; in H_2SO_4 rot.
Gehört unter D.R.P. 40571 (1885), I. 393.

m-Amido-p-Kresoläther R-Salz { Coccinin B (M)[1]

Dunkelrotes Pulver: in H_2O kirschrot; mit HCl etwas dunkler; mit NaOH braun; in H_2SO_4 kirschrot.
D.R.P. 7217 (1878), I. 379 und D.R.P. 12451 (1879), I. 361.

m-Amido-p-Kresoläther ε-Säure Eosamin B (A)[1] / λ in Wasser = 542,5; 501,5

Rotbraunes Pulver: in H_2O blaurot; mit HCl keine Veränderung; mit NaOH gelber; in H_2SO_4 violettblau.

p-Amidoacetanilid → R-Säure { Azogrenadin L (By)[1] / λ in Wasser = 499,5

Zimtbraunes Pulver: in H_2O orangerot; mit HCl keine Veränderung; mit NaOH gelber; in H_2SO_4 gelbrot.

p-Amidoacetanilid → Nevile-Winther-Säure { Erio Rubin G[1]

p-Amidoacetanilid → 1-Naphthol-3.6-disulfosäure { Sorbinrot BB (B)[2] / λ in Wasser 542,0; 502,0

Bordeauxrotes Pulver: in H_2O fuchsinrot; mit HCl und NaOH wenig Veränderung; in H_2SO_4 rot.

p-Amidoacetanilid → Acetyl-H-Säure { Amidonaphtholrot 6B (M)[2] / Kitonrot 6B (J) usw.

Violettstichiges braunes Pulver: in H_2O rot; mit HCl keine Veränderung; mit NaOH gelber; in H_2SO_4 rot.
D.R.P. 180089 (1901), VIII. 721.

p-Amidoacetanilid Chromotropsäure { Chromotrop 6B (M)[2] / Erio Carmin 2B / λ in Wasser = 560,2; 520,7

Graubraunes Pulver: in H_2O violettrot; mit HCl unverändert; mit NaOH gelber; in H_2SO_4 rubinrot.
D.R.P. 75738 (1890), IV. 742.

p-Phenylendiamin Chromotropsäure Viktoriaviolett 4BS[1] (By) (M) / Erio Violett B usw. / λ in Wasser = 579,5; 536,5

Graugrünes Pulver: in H_2O dunkelviolett; mit HCl gelbrot; mit NaOH rotgelb; in H_2SO_4 blaurot.
D.R.P. 70885 (1892), III. 598.

Man kuppelt in essigsaurer Lösung mit p-Nitranilin und reduziert bei 25° mit Na_2S, ohne den Farbstoff vorerst zu isolieren.

p-Dimethylamidoanilin → Chromotropsäure { Azosäureblau 2B, By (?)[1]; läßt sich gut ätzen! / λ in Wasser = 584,0; 538,0

schönster blauer Monoazofarbstoff, egalisiert, recht lichtunecht.

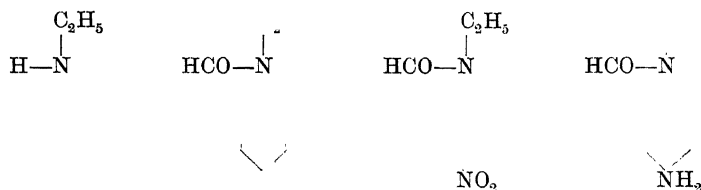
mono-Äthyl-p-Phenylendiamin Chromotropsäure { Erioazurin B (G)[1] / λ in Wasser = 539,7; 589,6

---

[1]) Mäßig bis gut lichtecht. [2]) Gut bis sehr gut lichtecht.

Man formyliert mono-Äthylanilin; nitriert, reduziert (*Béchamp*) und kuppelt essigsauer und verseift mit Natronlauge

C_2H_5 | H—N HCO—N C_2H_5 | HCO—N HCO—N

NO_2 NH_2

Kuppelung mit Chromotropsäure, Verseifung bei 90⁰

mit einem kleinen Überschuß an NaOH. Isolierung durch schwaches Ansäuern; Aussalzen.

p-Nitranilin-o-sulfo-säure	γ-Säure (sauer)	Erioviolett RL (G) Echtsäureviolett R λ in konz. $H_2SO_4 = 500{,}4$

D.R.P. 220532 (1908), X. 832 (By).

p-Nitranilin-o-sulfo-säure	→ γ-Säure (sauer) und reduziert	Echtsäureviolett B
p-Nitranilin-o-sulfo-säure	→ γ-Säure (sauer) und acetyliert	Guinea-Echtrot (A) Kitonrot usw. (J)

Diese drei Produkte egalisieren und sind die lichtechtesten sauren Azofarbstoffe dieser Klasse.

p-Nitranilinsulfosäure ———→ β-Naphthol { Lackrot P (M)

Gelblichrote Paste: in H_2O schwer löslich, orangerot; mit HCl blauroter Niederschlag; mit NaOH blauschwarz; in H_2SO_4 kirschrot.

D.R.P. 128456 (1901). VI. 1038.

ist, besonders in satten Färbungen, echter als Litholrot R (s. d.).

Anthranilsäure ———→ R-Salz { Pigmentscharlach 3B

Blaurotes Pulver: in H_2O gelblichrot; mit HCl gelbbraun; mit NaOH braunrot; in H_2SO_4 rot.

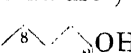
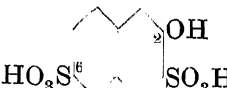
D.R.P. 141257 (M) VII. 462.

Sehr wichtig als Druckfarbstoff!

NH_2 / $NHCOCH_3$ (Benzolring) —SO_2— (Benzolring) —CH_3 —— γ-Säure (sauer)

Smp. 183⁰.

Kitonlichtrot 4BL
Rotbraunes Pulver,
H_2O: rot, $\lambda = 519{,}5$;
H_2SO_4: rot, $\lambda = 497{,}5$ und 585,8.

D.R.P. 365617, XIV. 960; *Ciba*: egalisierendes, sehr echtes Rot, waschecht!

Chlor-o-Amidophenol ——→ H-Säure (sauer gekuppelt) Kaschmirblau (Bayer)

Naphthalin-Azo-Naphthalinfarbstoffe.

Die Zahl der Naphthalin-Azo-Naphthalinfarbstoffe ist nicht viel kleiner als jene der Benzol-Azo-Naphthalinreihe. Als Diazokomponenten verwendet man u. a. α-Naphthylamin und seine Sulfosäuren, β-Naphthylamin, H-Säure und S-Säure. Der wichtigste Farbstoff dieser Serie ist das Echtrot AV oder Roccellin von *H. Caro* (B. A. S. F. 1878), mit dessen Entdeckung, wie man sich ausdrückt, eine „neue Epoche“ begann. Die Fabrikation erfolgt genau gleich wie bei den Benzol-Azo-Naphthalinfarbstoffen.

In der Zusammenstellung ist als Nr. 25 ein direkt ziehender Monoazofarbstoff des D.R.P. 127141 (1900) By. aufgeführt und es sei hier noch besonders auf die Bemerkungen über die Eigenschaften der J-Säure (Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7) hingewiesen (S. 146).

Einige Naphthalin-Azo-Naphthalin-Farbstoffe.

1. Naphthionsäure → gekuppelt mit: β-Naphtol — Echtrot AV (B). Roccellin wichtigster roter Azofarbstoff. Gut lichtecht; genügend waschecht. Rot- und Schwarzkomponente. λ in Wasser = 504,5

Braunrotes Pulver: in H_2O heiß, rot; mit HCl gelbbrauner Niederschlag; mit NaOH dunkler; in H_2SO_4 violett. D.R.P. 5411 (1878) I. 358 (B.).

2. Naphthionsäure — Schäffersäure (OH in 2, SO_3H in 6) — Echtrot E (B) (By) usw. λ in Wasser = 504,5

Rotbraunes Pulver: in H_2O bordeauxrot; mit HCl keine Änderung; mit NaOH braune Fällung; in H_2SO_4 violett. Gleiches D.R.P. wie Echtrot AV.

3. Naphthionsäure — Croceinsäure[1] (SO_3H in 8, OH in 2) — Croceinscharlach 3 B X (By) (K)

Rotbraunes Pulver: in H_2O lebhaft rot: mit HCl unverändert; mit NaOH gelbbraun; in H_2SO_4 rotviolett. D.R.P. 20402 (1882), I. 373 (By.).

4. Naphthionsäure — R-Säure (OH in 2, SO_3H, HO_3S in 6) — Amarant (C) (M) Bordeaux S (A) Wichtiger Lebensmittelfarbstoff, in den U.S.A. certified λ in Wasser = 522,5

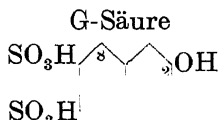
Rotbraunes Pulver: in H_2O fuchsinrot; mit HCl unverändert; mit NaOH dunkler; in H_2SO_4 violett. D.R.P. 3229 (1878), I. 377 (M.).

[1]) Aus 2.8-Naphthylaminsulfosäure durch Diazotieren und Verkochen; D.R.P. 20760 (1881), I. 419 (B.).

5. Naphthionsäure

G-Säure

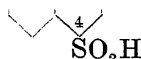
SO_3H (8) OH

SO_3H

Neu-Coccin O (M)
Neu-Coccin (A)
Cochenillerot A (B)
Mäßig lichtecht

Scharlachrotes Pulver: in H_2O scharlachrot; mit HCl unverändert; mit NaOH braun; in H_2SO_4 fuchsinrot.
D.R.P. 3229 (1878), I. 377 (M.).

6. Naphthionsäure

Nevile-Winthersäure
OH

SO_3H

Echtrot C (B)
Azorubin (C). Gut lichtecht. Gibt mit CrO_3 einen „unechten" Chromlack; blau. Siehe Chromazofarbstoffe. Chromlack.
λ in Wasser = 518,5

Braunes Pulver: in H_2O fuchsinrot; mit HCl dunkelroter Niederschlag; mit NaOH gelber; in H_2SO_4 violett.
D.R.P. 26012 (1883) I. 391.
D.R.P. 66888 (1892), III. 791 (J().

7. 1.5-Naphthylaminsulfosäure

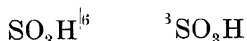
β-Naphthol

Echtrot V (*Geigy*)
Brillantechtrot G (B)
Die Naphthylaminsulfosäure 1.5 ist oft ein lästi. Nebenprodukt!

Rotbraunes Pulver: in H_2O blaurot; mit HCl rotbrauner Niederschlag; mit NaOH unverändert; in H_2SO_4 rotblau.
Gleiches D.R.P. wie Nr. 1.

8. Naphthionsäure

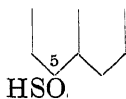
Chromotropsäure
OH OH

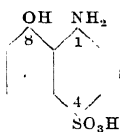
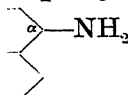
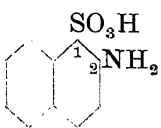
SO_3H (6) (3) SO_3H

Chromotrop 8B (M)
Gibt einen „unechten" blauen Chromlack.
Ziemlich lichtecht

Grauviolettes Pulver: in H_2O violettrot; mit HCl blauer; mit NaOH dunkler; in H_2SO_4 indigoblau.
D.R.P. 69095 (1890), III. 588 (M.).

9. 1.5-Naphthylaminsulfosäure

NH_2

HSO

→ Laurentsche Säure (1-Naphthol-5-Sulfosäure)

Gibt sozusagen identische Azofarbstoffe wie Naphthionsäure. Meist etwas reiner, gelber und etwas schwerer löslich. Wird oft als Nebenprodukt mit Naphthionsäure aufgearbeitet.

10—18. α-Naphthylamin

NH_2 — X

Gibt die wichtige Reihe der **Ponceaux u. Bordeaux**. Schöne gut echte volle Rot bis Blaurot

10. α-Naphthylamin Schäffersalz { Echtrot BT (By)

Rotes Pulver: in H_2O rot; mit HCl rotbrauner Niederschlag; mit NaOH braun; in H_2SO_4 violett.
D.R.P. 5411 (1878), I. 358 (B.).

11. α-Naphthylamin R-Salz { Bordeaux B (M) (A)
Echtrot B (B)
λ in Wasser = 523,0

Braunes Pulver: in H_2O fuchsinrot; mit HCl unverändert; mit NaOH gelbbraun; in H_2SO_4 blau.
D.R.P. 3229 (1878), I. 377 (M.).

12. α-Naphthylamin ⟶ G-Salz { Kristallponceau 6R (M) (C) usw.

Braunrote Kristalle: in H_2O rot; mit HCl dunkler; mit NaOH hellbraun; in H_2SO_4 violett.
D.R.P. 3229 und D.R.P. 36491 (1884), I. 381 (M.).

13. α-Naphthylamin → Nevile-Winthersäure { Doppel-Ponceau 4R
D.R.P. 5411 (1878), I. 358 (B.).

14. α-Naphthylamin 1.5-Naphthol-Sulfosäure. { Doppel-Ponceau 6R (By)

15. α-Naphthylamin ⟶ 1-Naphthol-3.6-Di-Sulfosäure { Palatinrot A (B)
λ in Wasser = 519,5

Braunes Pulver: in H_2O bläulichrot; mit HCl brauner Niederschlag; mit NaOH gelber; in H_2SO_4 blau.
D.R.P. 38281 (1885) I. 385.

16. α-Naphthylamin ⟶ ε-Säure (HO_3S 8, OH 1, SO_3H 3) Brillantbordeaux S (A)

Rotes Pulver: in H_2O blutrot; mit HCl blauer; mit NaOH dunkler; in H_2SO_4 violett.

17. α-Naphthylamin Schöllkopf-Säure (HO_3S 8, OH 1, SO_3H) Azobordeaux (By)
Buffalo-Rubine (Sch)

Braunes Pulver: in H_2O fuchsinrot; mit HCl rotviolett, schw. l.; mit NaOH rot, schw. l.; in H_2SO_4 blau.
D.R.P. 40571 (1885), I. 393 (Sch.).

18. α-Naphthylamin Chromotropsäure (OH 8, OH 1, HO_3S 6, SO_3H 3) Chromotrop 10B (M)

Braunviolettes Pulver: in H_2O violett; mit HCl blauer; mit NaNH gelbrot; in H_2SO_4 grünblau.
D.R.P. 69095 (1890), III. 588 (M).

19. Brönnersäure — β-Naphthol — Doppel-Brillantscharlach G (A)

Rotbraunes Pulver: in H_2O gelbrot; mit HCl rotbrauner Niederschlag; mit NaOH rotbraun; in H_2SO_4 fuchsinrot.

D.R.P. 22547 (1882), I. 414 (*Brönner*).

20. Brönnersäure — Nevile-Winthersäure — Doppel-Scharlach extra S (A), Doppel-Brillantscharlach S (K)

Braunrotes Pulver: in H_2O gelbrot; mit HCl gelbbrauner Niederschlag; mit NaOH unverändert; in H_2SO_4 fuchsinrot.

D.R.P. wie Nr. 21.

21. H-Säure ——→ Äthyl-α-Naphthylamin — Lanacylviolett B (C), λ in Wasser = 572,0 (BB) und 552,6 (R)

Dunkelbraunes Pulver: in H_2O rotviolett; mit HCl keine Veränderung; mit NaOH orangerot; in H_2SO_4 grünblau.

D.R.P. 94288 (1896), IV. 715 (C.).

22. H-Säure — Phenyl-peri-Säure HSO_3 NH- CH_3 — Sulfonsäureblau R (By) λ in Wasser = 569,5 (Sulfonsäureblau B) λ in Wasser = 572,0

Sulfonsäureblau R: Schwarzes Pulver mit Rotstich: in H_2O rotviolett; mit HCl grünblau; mit NaOH feurigrot; in H_2SO_4 blau.

Sulfonsäureblau B: Dunkelblaues Pulver: in H_2O rötlichblau; mit HCl grünblau; mit NaOH rot; in H_2SO_4 violett.

D.R.P. 75571 (1893), IV. 717 (By.).

21 und 22 sind sehr lichtecht, färben aber sehr unegal. Durch vorsichtiges Färben erreicht man befriedigende Töne, die leider bei Sulfonsäureblau außerordentlich empfindlich gegen schweflige Säure sind, so daß der Farbstoff in Industriegegenden fast unbrauchbar ist.

Die S-Säure (OH 8, NH_2 1, SO_3H 4) gibt ähnliche Farbstoffe wie H-Säure, nur kuppelt diese Säure etwas schwieriger als H-Säure.

23. SO_3H (1), NH_2 (2) [Naphthalin] ——— β-Naphthol — Barium-Calciumsalz Litholrot R (B) Signalrot von *Julius* (B. A. S. F.)

D.R.P. 112833 (1899), VI. 1032 (B.).

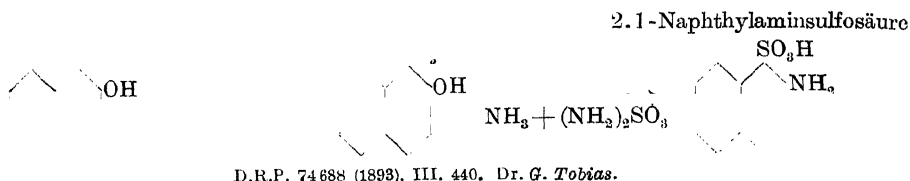
Rotes Pulver: in H_2O kalt unlöslich; mit HCl braunviolett; mit NaOH unverändert; in H_2SO_4 violett.

Säure von *Tobias* aus β-Naphthol in Nitrobenzol + Chlorsulfonsäure und Amidierung nach *Bucherer* (Journ. f. prakt. Chem. 70, 73. 1904).

2.1-Naphthylaminsulfosäure

OH OH SO_3H NH_2

$NH_3 + (NH_2)_2SO_3$

D.R.P. 74688 (1893), III. 440. Dr. *G. Tobias*.

Wichtiger und ziemlich echter Mennigeersatz und Druckfarbstoff. Wird nicht wie Mennige durch den Lokomotivrauch (H_2S!) schwarz.

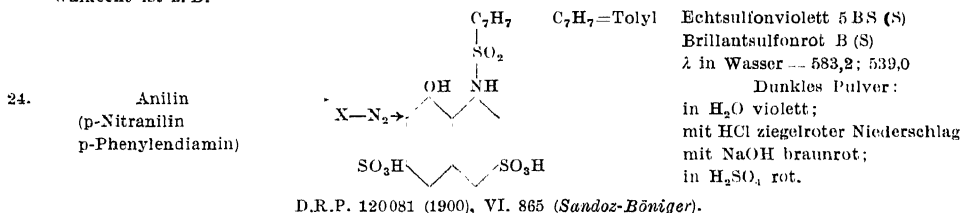
Einige Benzol-Naphthalin-Azofarbstoffe sind, wie bemerkt, lichtecht und egalisieren. Dagegen sind nur ganz wenige gut waschecht und in bezug auf Walkechtheit und gar Wasserkochechtheit (Pottingechtheit) meist unbefriedigend. Trotzdem verwendet man diese Farbstoffe in großen Mengen, wobei nicht zu übersehen ist, daß sie in bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen Licht immerhin echter als die früher gebrauchten Rotholz-, Blauholz- und Gelbholzfärbungen sind.

Walkecht ist z. B.

24. Anilin (p-Nitranilin p-Phenylendiamin)

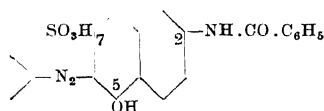
C_7H_7 — SO_2 — NH, OH, $X—N_2→$, SO_3H, SO_3H $\quad C_7H_7$=Tolyl

Echtsulfonviolett 5BS (S)
Brillantsulfonrot B (S)
λ in Wasser — 583,2; 539,0
Dunkles Pulver:
in H_2O violett;
mit HCl ziegelroter Niederschlag
mit NaOH braunrot;
in H_2SO_4 rot.

D.R.P. 120081 (1900), VI. 865 (*Sandoz-Böniger*).

Diese Kombination enthält eine $NH—SO_2—C_6H_4—CH_3$-Gruppe, welche die Waschechtheit erhöht.

Der Farbstoff ist ein Vorläufer der wichtigeren Polarfarben (D.R.P. 286091 (1913), XII. 318 (G)) (s. d.) von *Richard-Geigy* und den walkechten Produkten der A.G.F.A., welche die $O—SO_2.C_7H_7$ resp. die $O.C_6H_5$-Gruppe[1]) enthalten.

25. Substantive Farbstoffe aus acyl-Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7: z. B.

SO_3H 7, 2 —NH.CO.C_6H_5, —N_2— 5, OH

Säureechtes direkt ziehendes Rot.

An Stelle des Anilins wird auch Xylidin, α-Naphthylamin u. a. vorgeschlagen.

Siehe D.R.P. 127141 (1900), VI. 952 (By); auch D.R.P. 119828 (1900), VI. 952 (By), wo an Stelle der $CO.C_6H_5$-Gruppe die Acetylgruppe $—CO.CH_3$ verwendet wird; ferner D.R.P. 122905 (1900), VI. 945 (By), wo die freie J-Säure angewendet wird.

Die wichtige Eigenschaft der Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7, direkt ziehende Azofarbstoffe zu geben, wird besonders bei den Polyazofarbstoffen erläutert werden.

Disazofarbstoffe.

Disazofarbstoffe enthalten, wie aus dem Namen hervorgeht, zwei Azogruppen, und wir unterscheiden zweierlei Typen derartiger Produkte. Farbstoffe, welche entstehen, wenn ein und dieselbe Komponente zweimal mit einer Diazoniumverbindung gekuppelt wird, nennen wir primäre

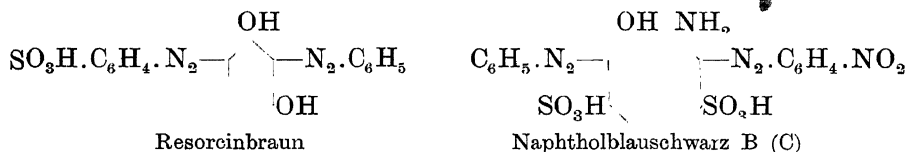
[1]) Zahlreiche Patente über Zwischenprodukte und Lackfarben, z. B. Amido-hydrochinon-Diphenyläther. Siehe *Friedländer* a. v. O.

Disazofarbstoffe. Jene, welche dadurch entstehen, daß ein Monoazofarbstoff mit freier Amidogruppe noch einmal diazotiert und darauf mit einer zweiten Komponente vereinigt wird, nennen wir sekundäre Disazofarbstoffe. Als charakteristische primäre Disazofarbstoffe seien das Resorcinbraun und das Naphtholblauschwarz B genannt:

$SO_3H.C_6H_4.N_2-C_6H(OH)_2-N_2.C_6H_5$

Resorcinbraun

$C_6H_5.N_2-C_{10}H_2(OH)(NH_2)(SO_3H)_2-N_2.C_6H_4.NO_2$

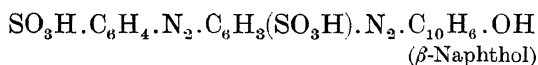
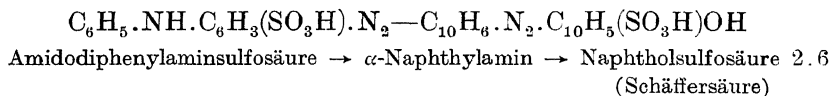
Naphtholblauschwarz B (C)

Ein charakteristischer sekundärer Disazofarbstoff ist z. B. der Biebricher Scharlach von *Nietzki-Kalle*:

$$SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_{10}H_6.OH$$

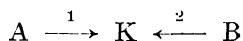
(β-Naphthol)

oder das Nerol B der *A. G. F. A.*

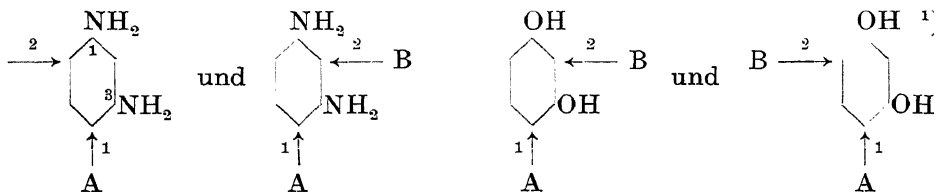
$$C_6H_5.NH.C_6H_3(SO_3H).N_2-C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_5(SO_3H)OH$$

Amidodiphenylaminsulfosäure → α-Naphthylamin → Naphtholsulfosäure 2.6 (Schäffersäure)

Im Prinzip ist die Darstellung derartiger Farbstoffe, seien es primäre oder sekundäre Disazofarbstoffe, außerordentlich einfach, praktisch dagegen stellen sich oft Schwierigkeiten ein, da viele Zwischenprodukte dieser Art nicht glatt in die Disazofarbstoffe verwandelt werden können. Näheres findet man bei den einzelnen Produkten. Die Lösungen der Disazofarbstoffe in konz. Schwefelsäure sind nicht charakteristisch (s. z. B. *Schultz*, Farbstofftabellen).

Primäre Disazofarbstoffe.

$$A \xrightarrow{1} K \xleftarrow{2} B$$

Die primären Disazofarbstoffe sind zahlreich, obschon nur wenige Vertreter in großen Mengen verwendet werden.

Die einfachsten Vertreter sind jene, hergestellt aus Resorcin und m-Phenylendiamin

[m-Phenylendiamin (NH2 in 1, 3): A →1 in Stellung 4, B →2 in Stellung 2] und [m-Phenylendiamin: A →1, B →2] ; [Resorcin (OH, OH): A →1, B →2] und [Resorcin: A →1, B →2][1]

[1] Es bildet sich jedenfalls, genau wie beim m-Phenylendiaminfarbstoff, ein Gemisch zweier isomerer Disazofarbstoffe (siehe die Bemerkung S. 103).

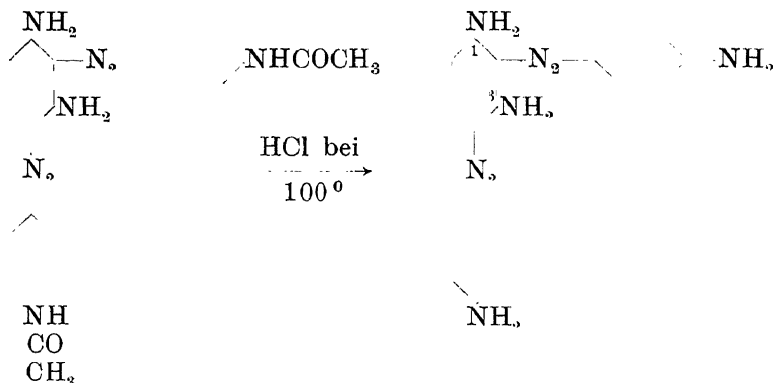
Die zweite Komponente kuppelt dem Chrysoidingesetz zufolge zwischen die beiden Hydroxyle aber auch in p-Stellung zum zweiten OH m. a. W.: Azogruppen treten niemals in para-Stellung zueinander in einen aromatischen Kern ein.

Siehe diesbezüglich die Anmerkung 1 auf S. 103.

Die Darstellung ist sehr einfach, indem zuerst eine Azokomponente essigsauer mit der Kuppelungskomponente vereinigt wird, worauf man eine zweite (oft die gleiche) alkalisch einwirken läßt.

Wichtig ist das Resorcinbraun (A)[1], hergestellt aus Resorcin, Sulfanilsäure (= A) und Anilin oder Xylidin (= B). Man kann die Reihenfolge natürlich ändern, und oft kuppelt man absichtlich ätzalkalisch, wodurch gelbbraune, leichtlösliche Farbstoffe entstehen, die sich besonders gut für Leder eignen. Resorcinbraun, auch Lederbraun genannt, wird oft mit Echtgelb (s. d.) vermischt, weil dieses leichter in das Leder eindringt und so ein besseres Durchfärben ermöglicht.

Das Lederbraun (neu) (Gr. E.) ist die Kombination m-Phenylendiamin-2 ⨯-p-Amidoacetanilid, die nach der Kuppelung mit Salzsäure verseift wird:

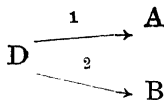
NH_2 — N_2 — NHCOCH$_3$; NH_2; N_2; NH CO CH_3 $\xrightarrow[100^0]{HCl\ bei}$ NH_2 — N_2 — NH_2; NH_2; N_2; NH_2

D.R.P. 57429 (1890) III. 737. *Oehler.*

Man kann das Lederbraun auch in der Weise herstellen, daß man m-Phenylendiamin 2 ⨯ mit p-Nitranilin kuppelt und darauf mit Na_2S bei 60° reduziert.

Durch Verwendung von sulfurierten Basen erhält man Säurefarbstoffe, die aber geringe Bedeutung haben, wie z. B. das Terracotta F von *Geigy-Walther*[3]), die Kombination m-Phenylendiamin + Primulinsulfosäure und Naphthionsäure.

Farbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften wie das eben erwähnte Lederbraun sind die verschiedenen Bismarckbraun, sowie die Phönixbraun, welch letztere sich besonders für Kunstseide eignen.

Beide Produkte gehören eigentlich nicht zu den primären Disazofarbstoffen, sondern zu den Farbstoffen des Diamintypus, wie Benzidin u. a. m.

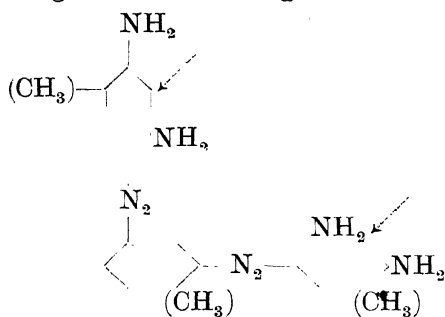
$$D \xrightarrow{1} A, \quad D \xrightarrow{2} B$$

Sie sind jedoch keine p-Diamintetrazokörper, sondern m-Disazofarben, weshalb es gestattet erscheint, sie hier zu behandeln.

[1]) D.R.P. 18862 (1881) I. 453 (A). [2]) Siehe die Anmerkung 1 auf S. 103.
[3]) D.R.P. Anmeldung G 5870 (1890) II. 298.

Bismarckbraun G und R sind Gemische von Disazofarbstoffen, die entstehen, wenn man m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin mit salpetriger Säure und Mineralsäure behandelt. Je nach der Darstellungsweise entstehen leichter oder schwerer lösliche Produkte, leichter lösliche, wenn man das salzsaure Diamin mit Nitrit versetzt (3 Mol Diamin + 4 Mol HCl + 2 Mol $NaNO_2$); schwerer lösliche, wenn man das neutrale Gemisch von Base und Natriumnitrit langsam ansäuert, wobei man vorteilhaft einen gewissen Überschuß an Nitrit verwendet [1]).

Die Bismarckbraun enthalten neben andern Bestandteilen als Hauptmenge die Verbindung

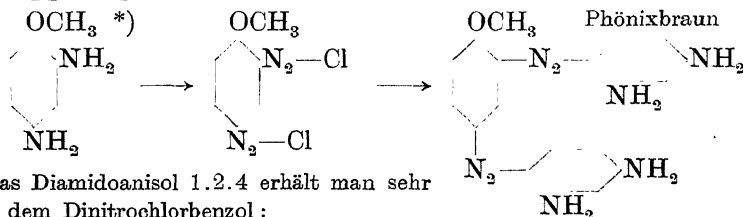
NH_2 — (CH_3) — NH_2

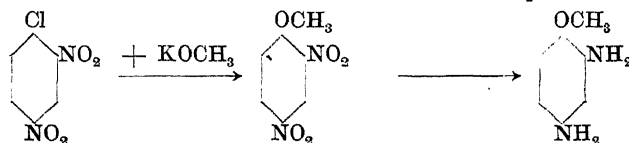
N_2 — (CH_3) — N_2 — NH_2, NH_2 (CH_3)

Bismarckbraun G $((CH_3)$ R) (Vesuvin, Manchesterbraun usw.)
Martius 1863, E. P. 3307/63.

Bismarckbraun dient in großem Maßstabe als Druckfarbe im sog. Tiefkupferdruck (Incavodruck). Es wird zu diesem Zwecke mit Sumachextrakt „verlackt", was in der Weise geschieht, daß man zuerst den Farbstoff sorgfältig in viel Wasser auflöst, darauf frischgefällte Tonerde (aus Aluminiumsulfat und Soda) hinzugibt und darauf den Gerbstoff. Die Lichtechtheit des Vesuvins genügt in dieser Form für die meisten Zwecke vollständig. (Siehe auch die Bemerkung wegen der „Grünerde" S. 55.)

Bismarckbraun G ist das Derivat des m-Phenylendiamins, Bismarckbraun R jenes des m-Toluylendiamins. Beides sind billige, volle, aber unechte Braun, die auf Tanninbrechweinsteinbeize gefärbt werden, oder ohne Beize auf Wolle, Seide, Jute und Cocosfaser. Durch Behandlung der Färbung mit p-Nitrodiazobenzol entstehen tiefbraune, sehr waschechte Töne, die ätzbar sind und oft gebraucht werden. Der Eingriff der Diazogruppe erfolgt bei den mit → bezeichneten Stellen.

Ganz ähnliche Eigenschaften hat das Phönixbraun (auch Patentbraun) der *A. G. F. A.*, hergestellt aus 1-Methoxy-2-4-Diamidobenzol, welches sich im Gegensatz zum m-Toluylendiamin recht glatt tetrazotieren läßt. Durch Kuppelung mit m-Diamin entstehen wertvolle Viscoseseidefarben.

OCH_3 *), NH_2, NH_2 ⟶ OCH_3, N_2—Cl, N_2—Cl ⟶ OCH_3, —N_2— (NH_2, NH_2), N_2— (NH_2, NH_2) Phönixbraun

*) Das Diamidoanisol 1.2.4 erhält man sehr glatt aus dem Dinitrochlorbenzol:

Cl, NO_2, NO_2 + $KOCH_3$ ⟶ OCH_3, NO_2, NO_2 ⟶ OCH_3, NH_2, NH_2

1) Siehe *Fierz*: G. O. d. F., 2. Aufl., 124ff.

Primäre Disazofarbstoffe, welche Naphthalinkerne enthalten.

Viel bedeutender als die eben besprochenen Benzoldisazofarbstoffe sind die primären Disazofarbstoffe, welche entstehen, wenn man Amidonaphthol-mono- und -disulfosäuren mit zwei Azokomponenten vereinigt. Man stellt auch Derivate der sogenannten Chromotropsäure dar, die aber wenig zahlreich und ohne große Bedeutung geblieben sind. Wir können von allen Amidonaphtholsulfosäuren, welche sich zweimal mit Diazoniumsalzen vereinigen, Disazofarbstoffe herstellen, und zwar kommen folgende Naphthalinderivate in Betracht.

H-Säure = Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6.

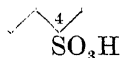
OH NH_2

SO_3H—6 —SO_3H

Diese Disulfosäure ist bei weitem die wichtigste Komponente dieser Art, und viele Disazofarbstoffe, die sich von andern Säuren ableiten, sind lediglich „Verlegenheitsprodukte", entstanden, weil die Konkurrenten während der Patentschutzdauer keine H-Säure zur Verfügung hatten. Dies trifft besonders für die wichtige Amidonaphthol-mono-sulfosäure 1.8.4

OH NH_2

4

SO_3H

Amidonaphtholsulfosäure S

zu, welche es der *A. G. F. A.* in Berlin ermöglichte, den H-Säurefarbstoffen analog zusammengesetzte Produkte in den Handel zu bringen. Die beiden Formeln lassen sofort erkennen, daß die primären Disazofarbstoffe aus H-Säure und aus S-Säure (1.8.4-Säure) jedenfalls sehr ähnliche färberische Eigenschaften haben müssen. Allerdings muß gesagt werden, daß die H-Säurefarbstoffe fast durchgängig stärkere und leichter lösliche Produkte ergeben, so daß seit dem Verfall des H-Säurepatentes weniger S-Säure fabriziert wird, schon deshalb, weil die fabrikatorische Herstellung dieses Produktes nicht einfach ist.

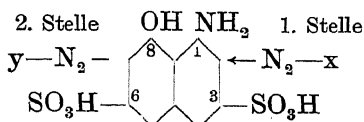
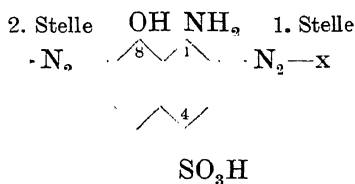
H-Säurefarbstoffe primärer Art:

2. Stelle OH NH_2 1. Stelle

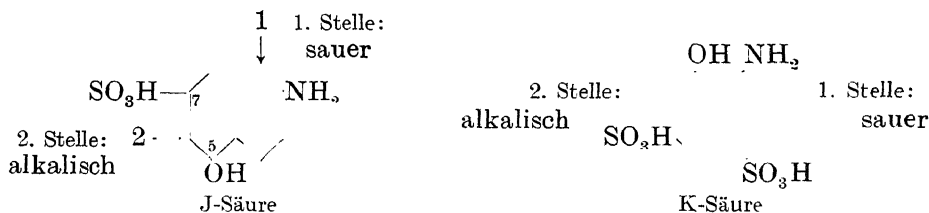
y—N_2— 8 1 ←N_2—x

SO_3H—6 3—SO_3H

S-Säurefarbstoffe primärer Art:

2. Stelle OH NH_2 1. Stelle
$\cdot N_2$ 8 1 $\cdot N_2$—x
4
SO_3H

Neben diesen erwähnten Sulfosäuren gibt es noch eine Anzahl, welche sich zweimal mit Diazoverbindungen vereinigen lassen. Ich nenne die Amidonaphthol-mono-sulfosäure 2.5.7, auch J-Säure genannt, ferner die K-Säure oder Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.4.6

1 1. Stelle: sauer
SO_3H—7 NH_2
2. Stelle: alkalisch 2 5
OH
J-Säure

OH NH_2
2. Stelle: alkalisch SO_3H 1. Stelle: sauer
SO_3H
K-Säure

und schließlich die beiden Peridioxynaphthalinderivate:

Chromotropsäure und Dioxynaphthalin-mono-sulfosäure 1.8.4

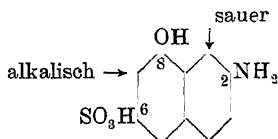
OH OH
8 1
SO_3H 6 3 SO_3H

OH OH
8 1
4
SO_3H

Die Dioxynaphthalinsulfosäuren haben aber, wie vorhin betont, keine Bedeutung, da die daraus erzeugten Disazofarbstoffe meist schlecht ziehen.

Nicht verwendet werden können (wie schon auf S. 105 erwähnt) die Amidonaphthol-mono-sulfosäure 2.8.6 oder die γ-Säure, ferner die RR-Säure, die M-Säure (siehe S. 105) und die Amidonaphtholsulfosäure 1.2.4. Diese letztere läßt sich natürlich überhaupt nicht mit Diazoniumsalzen zur Kombination bringen, da ortho- und para-Stellung besetzt sind.

γ-Säure. Amidonaphtholsulfosäure 2.8.6:

sauer
OH ↓
alkalisch → 8 2 NH_2
SO_3H 6

Kuppelt entweder sauer oder alkalisch, aber nur einmal.

Einige Zwischenprodukte von primären Disazofarbstoffen sind schon als Monoazofarbstoffe wertvoll, wie an jener Stelle ausgeführt wurde. Die meisten aber haben als solche keinerlei färberisches Interesse und werden erst durch Einführung eines zweiten Azorestes technisch wertvoll. Diese

zweite Kombination muß immer alkalisch erfolgen, Ausnahmen sind bei den Amidonaphtholsulfosäuren nicht bekannt. Wohl können gewisse sehr energische Diazokomponenten auch in essigsaurer Lösung zweimal in Dioxynaphthalinsulfosäuren eintreten, aber es entstehen dann oft Gemische, welche technisch wenig Interesse bieten. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß gerade die wichtigste aller derartigen Komponenten eine besondere Stellung einnimmt. Die H-Säure kann nämlich nur in deutlich mineralsaurer Lösung glatt in ortho-Stellung zum NH_2 gekuppelt werden, eine Tatsache, die besonders für die Farbstoffe vom Typus des Direkttiefschwarz (s. d.) sehr wichtig ist. Die Azogruppe tritt dagegen bei allen andern Sulfosäuren schon in essig- oder ameisensaurer Lösung, selbst in Gegenwart von viel Natriumacetat oder Formiat, neben das NH_2. Daher gelingt es auch nicht, z. B. Anilin in H-Säure neben das NH_2 zu kuppeln, da diese Diazoverbindung zu wenig energisch reagiert. Unter besonderen Bedingungen, wie Kuppeln in verdünnt ameisensaurer Lösung, kann man allerdings einen großen Teil des „Anilins" neben das NH_2 dirigieren, aber technisch kommt das nicht in Frage.

Fabrikatorisch bieten diese primären Disazofarbstoffe wenig Interessantes, da man sie fast alle nach einem gleichen Schema fabriziert. Man fällt entweder die Amido-Naphtholsulfosäure mit Essigsäure oder Mineralsäure in einer Kufe aus ihrer Lösung aus und vermischt sie unter fortwährendem Rühren mit der Diazoniumsalzlösung. Einfacher und heute ganz allgemein verfährt man wie folgt. Man löst die Sulfosäure genau lackmusneutral zu einer ca. $10^0/_0$igen Lösung in Natronlauge oder Soda auf und läßt sie langsam unter stetem Rühren in die Diazoniumlösung einlaufen. Die allmählich einfließende Alkalisalzlösung neutralisiert die durch die Kuppelung freiwerdende Mineralsäure, und zudem fällt die Amidonaphtholsulfosäure (auch Dioxynaphthalinsulfosäure) in so feiner Verteilung aus, daß die Kuppelung glatt erfolgt. Man prüft durch Tupfreaktionen, ob sowohl die Diazoverbindung als auch die Naphthalinkomponente verschwinden, was im allgemeinen bei 5^0 in 4 bis 8 Stunden der Fall ist. In seltenen Fällen muß man die freie Säure mit Soda oder auch Natriumacetat (auch Formiat) abstumpfen. Dies ist besonders der Fall bei dem träge kuppelnden ortho-Chloranilin, aber größte Bedeutung hat diese sorgfältige Kuppelungsart beim Benzidin erlangt, da dieses sozusagen an der Grenze der technisch möglichen Kuppelungsenergie steht. Schon das o-Tolidin läßt sich nicht mehr glatt mit H-Säure in mineralsaurer Suspension vereinigen. Wenn die Reaktion auf die erste Komponente, z. B. mit R-Salz oder H-Säure verschwunden ist, läßt man die Masse noch einige Stunden stehen, dann versetzt man sie mit so viel Natronlauge, daß die freie Mineralsäure abgestumpft wird, und dann mit 5 Äquivalenten Soda (z. B. auf 1 Molekül 250 kg calcinierte Soda, die man in wenig Wasser löst).

Durch Eis erniedrigt man die Temperatur nun auf 0^0 bis 5^0 und läßt die zweite Komponente einfließen. Diese zweite Kombination erfolgt in $^1/_4$—1 Stunde, es hat keinen Zweck, lange zu rühren. Darauf fällt man den Farbstoff auf irgendwelche zweckmäßige Art aus, indem man entweder direkt Kochsalz zusetzt oder aufkocht und dann aussalzt, eventuell noch aussäuert. Der Versuch zeigt die beste Art der Abscheidung[1]).

Nachfolgend sind einige Farbstoffe dieses Typus wiedergegeben und gleichzeitig jeweils die Verwendung und Bedeutung angegeben. Die Namen sind Phantasienamen und es ist jener gewählt, unter welchem die betreffende Verbindung am bekanntesten ist.

Naphtholblauschwarz B (C)[2]) Anilin $\xrightarrow{2}$ H-Säure $\xleftarrow{1}$ p-Nitranilin,

Dunkelbraunes Pulver: in H_2O blauschwarz; mit HCl blaue Fällung; mit NaOH unverändert; in H_2SO_4 grün.

Erfinder *M. Hoffmann* 1891 (C). Wichtigster Farbstoff dieser Klasse. Blauholzersatz. Man kuppelt vorteilhaft Anilin in der Weise, daß man die mineralsaure Kombination, p-Nitranilin → H-Säure zuerst mit $15^0/_0$ Kochsalz (auf das Volumen berechnet) versetzt, darauf das Diazoniumphenyl zugibt und dann auf einmal die nötige Menge Lauge und Soda in die Kombinationskufe einstürzt. Dadurch verläuft die Kuppelung glatt und der Farbstoff kann direkt abfiltriert werden[3]). Die Färbungen sind unegal, nicht walkecht und mäßig lichtecht.

Durch Reduktion bei 25^0 mit Schwefelnatrium erhält man das Azodunkelgrün. Es ist sehr leicht löslich[4]).

Säureschwarz verschiedener Zusammensetzung. Man verwendet statt p-Nitranilin, o-Chloranilin, Sulfanilsäure (Naphtholblauschwarz S, welches Effektbaumwollfaden nicht anfärbt), m-Nitranilin, Chlornitranilin. Das Produkt aus o-Chloranilin färbt aus neutralem Bade Wolle gut an; es ist röter als Naphtholblauschwarz B.

Säureschwarz, in denen an zweiter Stelle statt Anilin o-Toluidin, p-Toluidin, Chloranilin, Nitranilin, α-Naphthylamin und dessen Sulfosäuren verwendet werden. Diese Produkte sind meist röter als Naphtholblauschwarz B und dienen zum Schwarzfärben der Wolle, oft auch Seide und „Gloria" (Wolle-Seide). Einige der Kombinationen lassen sich auf Seide gut und bleibend weißätzen, weshalb sie in der Stück-Seidenfärberei verwendet werden (z. B. H-Säure $+ 2 \times$ o-Chloranilin).

Die S-Säure, Amidonaphtholsulfosäure 1.8.4, gibt genau die gleichen Farbstoffe wie die H-Säure. Man kann die saure Kuppelung hier essigsauer vornehmen. Diese Analogieprodukte sind meist etwas weniger lichtecht als die H-Säure-Farben, dagegen färben sie oft intensivere

---

[1]) Fehlschläge bei derartigen Fabrikationen sind häufig auf unreine Zwischenprodukte zurückzuführen, können aber auch rein mechanische Gründe haben. Ungeeignete Rührwerke lassen einen Teil der Produkte am Boden oder an den Wänden sitzen, oder erzeugen Schaum, der eine gute Mischung erschwert, sogar oft verunmöglicht.

[2]) D.R.P. 65651 (1891) III. 675 (C).

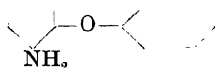
[3]) Vgl. *Fierz*: G.O.d.F., 2. Aufl., 130.

[4]) Vgl. *Fierz*: G.O.d.F., 1. Aufl., 131.

Töne, da sie wegen der geringeren Löslichkeit mehr auf der Oberfläche des Materials „sitzen". Seitdem H-Säure allgemein zugänglich ist, treten diese schönen Azofarbstoffe etwas zurück.

Andere primäre Disazofarbstoffe, z. B. aus K-Säure, Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.4.6 und Amidonaphtholsulfosäure J haben keine technische Bedeutung erlangt, mögen aber immerhin gelegentlich im Handel anzutreffen sein.

Gut walkecht sind einige Sulfonsäuremarken der Farbwerke *Bayer*, die analog zusammengesetzt sind wie das Naphtholblauschwarz. Sie enthalten z. B. an Stelle des p-Nitranilins das 2.5-Dichloranilin und an Stelle des Anilins den o-Aminophenyläther.

—O—
NH_2

Siehe D.R.P. 214496 und A.P. 932813, 932812 (1909) By. (*Runkel* und *Herzberg*) 30 Beispiele: Frdl. IX. 319.

Die technisch interessante Frage, ob in einem vorliegenden Farbstoffe H-Säure, K-Säure, S-Säure usw. vorliege, ist im Anhange eingehend behandelt.

Disazofarbstoffe vom Typus des Biebricher Scharlachs.

Wie schon aus der unvollständigen Zusammenstellung der primären Disazofarbstoffe hervorgeht, sind zahlreiche Kombinationen möglich. Noch viel größer ist die Zahl der sekundären Disazofarbstoffe, die in der Tat fast unübersichtlich und durch eine verwirrende Bezeichnung für den Studierenden sozusagen unzugänglich sind. Es sollen daher nur wenige Beispiele herausgegriffen werden, welche technisch eine größere Bedeutung erlangt haben.

Die Fabrikation derartiger Disazofarbstoffe bietet im allgemeinen keine Schwierigkeit, wenn man folgende Punkte beachtet.

1. Der zu diazotierende Monoazofarbstoff muß möglichst rein und so fein verteilt sein, daß die salpetrige Säure leicht einwirken kann.

2. Bei schlecht kuppelnden Diazoverbindungen muß man meist essigsauer kombinieren, weil sonst das Diazotat rascher zersetzt wird als es kuppelt.

3. In gewissen Fällen muß man die Diazotierung und die Kuppelung bei höherer Temperatur vornehmen (bis 60^0!), damit überhaupt eine Reaktion eintritt.

4. Man arbeite so konzentriert, als es der einzelne Fall immer erlaubt, die Konzentrationsmöglichkeiten sind bei den verschiedenen Farbstoffen sehr verschieden.

5. Es sind oft gewisse Kunstgriffe nötig, um befriedigende Resultate zu erhalten, z. B.:

a) die Kuppelungen, oft auch die Diazotierung werden in Gegenwart von Salz vorgenommen (z. B. beim Sulfoncyanin und Benzoechtschwarz; s. d.).

b) Man diazotiert „indirekt", d. h. man mischt das neutrale Natronsalz des zu diazotierenden Produktes mit Natriumnitrit und säuert an. Dadurch verläuft die Diazotierung glatter; oft fällt dann sogar das Material zu grob krystallisiert aus, in diesem Falle diazotiert man indirekt in Gegenwart von 10 bis 20% Kochsalz auf die Volumina berechnet.

c) Man isoliert die einzelnen Zwischenphasen, um reine Substanzen zur Verarbeitung zu haben, weil sonst die Ausbeuten stark zurückgehen und die Reinheit der Endprodukte leidet[1]).

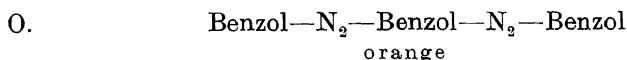
d) Einige Disazofarbstoffe sind kochempfindlich (z.B. Naphthylaminschwarz D), so daß man sie nicht lange mit heißen alkalischen Flüssigkeiten in Berührung lassen darf.

Es sind verschiedene Disazofarbstoffe vom Typus des Biebricher Scharlachs bei den Chrom-Azofarbstoffen beschrieben, weil in der dortigen Zusammenstellung nicht auf den Chemismus, sondern auf die Verwendung als Beizenfarbstoff Rücksicht genommen wurde.

Eigenschaften der sekundären Disazofarbstoffe.

Nuance und Stärke. Durch die Einführung einer zweiten Azogruppe in ein Molekül vertieft sich die Nuance z. B. von Gelb nach Rot, von rot nach Blau, von Violett nach Schwarz. Die „Stärke" (Deckkraft) wird ungefähr verdoppelt und zwar findet man, daß eine Azogruppe immer annähernd die gleiche Farbkraft besitzt. So ist z. B. das Rot eines beliebigen Monoazofarbstoffes (Echtrot AV, Mol.-Gew.: 401) molekular gefärbt nur halb so stark wie ein Disazofarbstoff von gleicher oder ähnlicher Nuance[2]). Auf gleiches Gewicht bezogen (z.B. 2%ige Färbung) sind Mono- und Disazofarbstoffe annähernd gleichwertig. Diese Erscheinung ist aber nicht immer bemerkbar, da viele Farbstoffe sich auf der Oberfläche der Faser, andere mehr im ganzen Fasermaterial fixieren. Daher kommt es, daß einige Disazofarbstoffe wesentlich stärker erscheinen als andere, nämlich jene, welche sehr rasch aufziehen und sich an der Peripherie der „Wollzylinder" befinden. Die Lichtechtheit der sekundären Disazofarbstoffe ist meist besser als jene der Monoazofarbstoffe gleicher Nuance. Die Waschechtheit ist meist gut und viele Disazofarbstoffe sind gut walkecht, dagegen kaum wasserkochecht (pottingecht).

Farbvertiefung. Die Farbe verschiebt sich mit steigendem Molekulargewicht von Orange nach Schwarz:

O. Benzol—N_2—Benzol—N_2—Benzol
orange

Dieser Typus hat geringe technische Bedeutung, ist dagegen in seltenen Fällen Ausgangsmaterial für substantive Tris- und Tetrakisazofarbstoffe. Einziger Vertreter ist das Walkorange (W.D.C.), die Kombination: Amidoazobenzolmonosulfosäure → Salicylsäure.

[1]) Siehe z. B. unter Benzolichtblau FR. in *Fierz*: G.O.d.F., 2. Aufl., 147 ff.
[2]) Eigene Versuche mit Dr. *E. Kern*, Thalwil. Siehe auch unter „Stärke der Farbstoffe" S. 49.

Wir unterscheiden, unter Weglassung des Typus 0, folgende drei Hauptklassen von sekundären Disazofarbstoffen.

I. Benzol—N_2—Benzol—N_2—Naphthalin
rot bis violettblau.
Typus des Biebricher Scharlach.

II. Benzol—N_2—Naphthalin—N_2—Naphthalin
blau bis schwarz.
Typus des Sulfoncyanins und Nerols.

III. Naphthalin—N_2—Naphthalin—N_2—Naphthalin
Schwarzviolett-schwarz.
Typus des Naphtylaminschwarz D und Naphtholschwarz B.

Der erste Farbstoff dieser Klasse war der Biebricher Scharlach (Kalle) (s. d.), erfunden von *R. Nietzki* (Ber. **13**. 800). Schon *Nietzki* erkannte, daß man Farbstoffe herstellen kann, die keine, eine, zwei oder mehr Sulfogruppen enthalten. Je nach der Stellung und Zahl dieser Sulfogruppen sind die Produkte verschieden löslich und etwas verschieden in der Nuance. *Schultz* zählt allein 45 verschiedene derartige Produkte auf, die mit weit über 150 Namen benannt werden, viele haben 5 bis 10 verschiedene Handelsnamen.

0. Typus: Walkorange (erwähnt).
I. Typus: (Biebricher Scharlach).

Amidoazobenzoldisulfosäure — β-Naphthol — Biebricher Scharlach, λ in Wasser = 502

Rotbraunes Pulver: in H_2O gelbrot; mit HCl rote Fällung; mit NaOH braunrot; in H_2SO_4 grün.
D.R.P. 16482 (1879), I. 443 (M).

Amidoazobenzolmonosulfosäure ⟶ β-Naphthol { Tuchscharlach G (K), λ in Wasser = 509

Rotbraune Krystalle: in H_2O ponceaurot; mit HCl gelblich; mit NaOH braune Fällung; in H_2SO_4 grün.
D.R.P. 16482 (1879), I. 443 (M).

Amidoazobenzolmonosulfosäure — 2.8-Naphtholsulfosäure { Croceinscharlach 3 B (By), (K) usw., λ in Wasser = 537,3; 503,0

Rotbraunes Pulver: in H_2O scharlachrot; mit HCl gelbbraune Fällung; mit NaOH violett; in H_2SO_4 reinblau.
D.R.P. 18027 (1881), I. 364 (By).

Dieser Farbstoff zeigt schon deutliches Färbevermögen für ungebeizte Baumwolle.

Amidoazobenzol — Naphtholdisulfosäure { Croceine verschiedener Art
D.R.P. 36491 (1884) I. 381 (M).

Amidoazobenzol ⟶ β-Naphtholtrisulfosäure 2.3.6.8 { Ponceau 5 R (M)

Braunes Pulver: in H_2O kirschrot; mit HCl brauner Niederschlag; mit NaOH braunviolett; in H_2SO_4 violett
D.R.P. 22038 (1882), I. 387 (M).

An Stelle des Amidoazobenzol verwendet man auch das Amidoazotoluol und seine Sulfosäuren. Die Farbstoffe sind röter und dienen z. T. wie auch die vorhergehenden zum Färben von Papier.

Diese Farbstoffe lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner bis violetter Farbe. Es scheint ohne große Bedeutung zu sein, ob sich die Sulfogruppen im Benzol- oder Naphthalinkern befinden, oder ob sie auf alle Kerne verteilt sind.

Amidoazobenzol (-toluol) — Dioxynaphthalinsäure S (1.8.4) u. -disulfosäure (1.8.2.4) — Azosäureviolett (By)

Braunviolettes Pulver: in H_2O rot; in HCl blauer; in NaOH orange Fällung; in H_2SO_4 violettrot.
D.R.P. 57021 (1890). III. 571 (By).

Amidoazobenzol und Sulfosäuren → Naphthylaminsäuren und Äthylnaphtylaminsulfosäuren — Tuchrot 3 G 3 B u.a.m; λ in Wasser für 3 B = 505

Rotbraunes Pulver: in H_2O rot; in HCl braunrote Fällung; in NaOH blauviolette Fällung; in H_2SO_4 grün.

m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid → m-Toluidin → β-Naphthol — Janusrot B (M); λ in Wasser = 513,5

D.R.P. 93499 (1896). IV. 819 (M).

Janusrot ist basisch und dient in beschränktem Maße zum Färben von Kunstseide.

Siehe auch Erio-Chromverdon A und S.

Metanilsäure ⟶ Kresidin ⟶ Clevesäure — Zwischenprodukt für Benzoechtviolett und Blau

II. Typus (Sulfoncyanin).

und

Anilin ⟶ α-Naphthylamin γ-Säure — Neutralgrau G (A)

Schwarzes Pulver: in H_2O schwarzviolett; in HCl dunkler; in NaOH dunkler; in H_2SO_4 blaugrün.
D.R.P.Anmeldung A 3743 (1894). IV. 742 (A).

Anilin ⟶ Clevesäure Säure ⟶ 1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure — Sulfonschwarz (By)

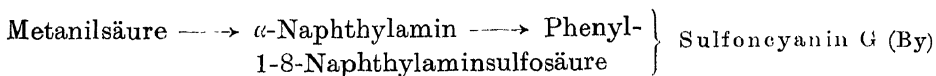
Dunkelbraunes Pulver: in H_2O rotviolett; in HCl dunkelblaue Fällung; in NaOH braunrote Fällung; in H_2SO_4 grünblau.
D.R.P. 92799 (1892) IV. 755 (By), chem. Ind. (1896) 548.

Metanilsäure → Clevesäure → α-Naphthylamin — Naphthalinsäureschwarz 4 B (By)

Braunschwarzes Pulver: in H_2O rotviolett; in HCl blau; in NaOH rot; in H_2SO_4 blau.

Die Kombination Metanilsäure → α-Naphthylamin und noch mehr Sulfanilsäure → α-Naphthylamin ist schwer diazotierbar. Siehe Einleitung zu diesem Kapitel.

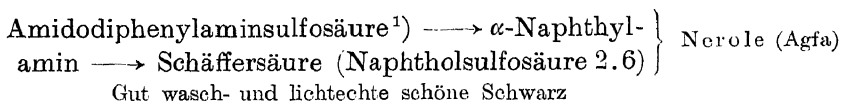
Es gibt sehr viele Varianten dieser Klasse, die alle blauschwarze gut lichtechte und waschechte Töne geben.

Metanilsäure ⟶ α-Naphthylamin ⟶ Phenyl-1-8-Naphthylaminsulfosäure } Sulfoncyanin G (By)

Braunschwarzes Pulver: in H_2O violett; in HCl graublaue Fällung; in NaOH violett; in H_2SO_4 blau.

ziemlich gut lichtechter wichtiger marineblauer, walkechter Farbstoff; nicht genügend für gute Herrenkonfektion. Siehe Alizarinfarben.

D.R.P. 118655 (1892), VI. 847.

Die erste Kombination wird „indirekt“ in Gegenwart von Kochsalz diazotiert.

Amidodiphenylaminsulfosäure[1]) ⟶ α-Naphthylamin ⟶ Schäffersäure (Naphtholsulfosäure 2.6) } Nerole (Agfa)

Gut wasch- und lichtechte schöne Schwarz

D R P. 101274 (1897), V. 514 (A) und 116351 (1900) VI. 853 (C).

Man diazotiert den Monoazofarbstoff bei 50—60°!

Benzoechtschwarz, die Kombination p-Amidosalicylsäure → α-Naphthylamin → γ-Säure ist mit dem Diamantschwarz F[2]), wie aus den Formeln hervorgeht, nahe verwandt. Es enthält eine Carbonylgruppe und ein NH_2 mehr und hat trotz seiner guten Löslichkeit befriedigende Affinität zu Baumwolle. Durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser mit β-Naphthol, oder andern Phenolen entstehen gut waschechte und ziemlich gut lichtechte Schwarz, die billig sind und sich ausgezeichnet mit Rongalit ätzen lassen. Dieser Farbstoff wird heute von allen bedeutenderen Farbwerken in ziemlich bedeutenden Mengen fabriziert und er hat das Columbiaschwarz FF und FB, sowie andere Direktschwarz zum Teil verdrängt. Erfinder waren die *Farbwerke Bayer*; ein Patent ist nie erteilt worden, weil diese Kombination unter das Patent des Diamantschwarz F (By) gefallen wäre. Man diazotiert die Kombination p-Amidosalicylsäure → α-Naphthylamin „indirekt“ in Gegenwart von Kochsalz, wie die Kombination Metanilsäure ⟶ α-Naphthylamin.

Die Säureanthracengrün und die Diamantgrün (By) s. d. gehören ebenfalls in diese Klasse.

III. Typus: Naphthylaminschwarz D.

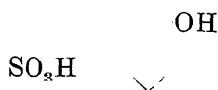
[1]) Man verwendet auch die o-Tolyl-Amidophenylaminsulfosäure oder das Methoxyderivat Nerole B, BB oder Sulfonsäureschwarze usw.

[2]) Siehe Diamantschwarz F unter den Chromazofarbstoffen

Die wichtigsten Farbstoffe dieser Klasse sind das Naphthylaminschwarz D und das Naphtholschwarz 6B.

Beide entstehen durch Kombination von α-Naphthylamin (Sulfo- und Disulfosäuren) mit α-Naphthylamin resp. R-Salz (auch Schäffersäure)

OH

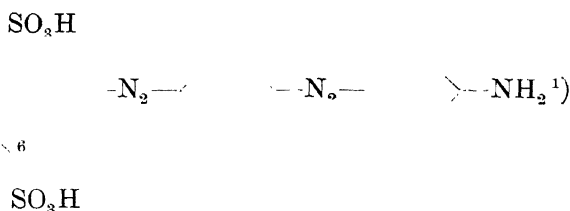
SO_3H

Die Stellung der Sulfogruppen ist je nach der Marke verschieden. Man verwendet die *Freund*sche Säure (Naphthylamindisulfosäure 1.3.6), die Säure IV (β-Naphthylamindisulfosäure (2.4.8)), *Laurent*sche Säure (1.5). Die Zahl der Varianten und Benennungen ist sehr groß (siehe *Schultz,* Farbstofftabellen).

Farbstoffe vom Typus des Naphthylaminschwarz D, z. B.:

SO_3H

$-N_2-$ $-N_2-$ $-NH_2$ [1])

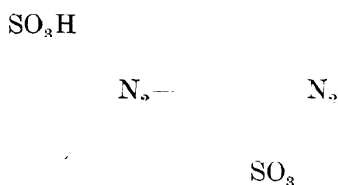
6

SO_3H

D.R.P. 50907 (1888) II. 316 (C).

werden z. B. in der Weise fabriziert, daß man die Fabrikation ohne Isolierung der ersten Kombination fortlaufend vornimmt. Viele Chemiker ziehen es aber vor, den braunen Diazokörper von der Formel:

SO_3H

N_2- N_2

SO_3

auszusalzen, abzufiltrieren und dann mit α-Naphthylamin zu vereinigen. Diese Methode gibt reinere und stärkere Produkte. Naphthylaminschwarz D ist nicht ganz kochecht. Der Farbstoff wird selten rein verwendet, sondern meist in Mischung mit „grünerem“ Schwarz. Die wichtigste derartige Mischung ist diejenige der verschiedenen Naphtholblauschwarz-Marken mit Roccellin, Metanilgelb und anderen Farbstoffen, z. B.: Säureschwarz 4 B

[1]) An Stelle der 1-Naphthylamin-3.6-disulfosäure (*Freund*) kann man ebensogut die 2-Naphthylamin-4.8-disulfosäure verwenden. Marke D (A.G.F.A.).

Auf die interessanten Polyazofarbstoffe, welche aus Cyanurchlorid durch Kondensation mit Monoazofarbstoffen und Aminen erhalten werden, soll hier wenigstens hingewiesen werden. (Farbstoff aus Amidophenolsulfosäure, J-Säure, p-Aminoazosalizylsäure und Anilin durch gemeinsame Kondensation.) P. A. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel G. 60293 Klasse IV/22a Beispiele 14 u. 15 vom 10. Dezember 1923. Diese Anmeldung enthält nicht weniger als 35 Beispiele. (Chlorantinlichtgrün B; Diphenylechtgrün B ?). Kupferlacke.

45 Teile	Naphtholblauschwarz B
45 „	Naphthylaminschwarz D
5 „	Roccellin
5 „	Metanilgelb (Tropäolin)
100 Teile	

Solche Mischungen werden in großen Mengen verbraucht, da sie sehr billig sind und mäßigen Ansprüchen genügen. Die Färbungen sind nicht walk- und waschecht.

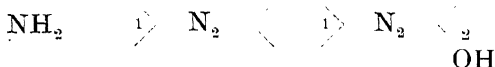
Die Produkte vom Typus des Naphthylaminschwarz D, erfunden von *A. v. Weinberg* (1888), färben ungebeizte Baumwolle meist etwas an. So zieht beispielsweise die Kombination

2.6.8-Amido-G-Säure → 1-Amido-2-Naphtholäthyläther → β-Naphthol
Diaminblau 6G (C) (*A. v. Weinberg*, 1889)

Dunkelviolettes Pulver: in H_2O dunkelblau; in HCl violette Fällung; in NaOH matt; in H_2SO_4 blaugrün

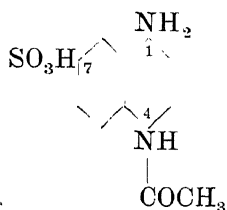
gut auf Baumwolle und bildet einen Übergang zu den wichtigen Trisazofarbstoffen der Benzolicht-Reihe.

Interessant ist ferner das Diaminogenblau BB (C)[1])

SO_3H SO_3H SO_3H

NH_2 1 N_2 1 N_2 2
OH
„Schäffersäure"

Dunkelgraues Pulver: in H_2O blau; in HCl blaue Fällung; in NaOH wenig verändert; in H_2SO_4 rötlichblau.

Es wird erhalten durch Kuppelung der 1-Amido-4-Acetamido-7-Sulfosäure des Naphthalins

NH_2
SO_3H 7 1
4
NH
|
$COCH_3$

mit α-Naphthylaminsulfosäure, Kuppelung mit Schäffersäure und Verseifung mit verdünnter Natronlauge bei 70°.

Auch dieser Farbstoff zieht direkt auf Baumwolle (grünblau) und gibt beim Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit β-Naphthol-Natrium ein lichtechtes, waschechtes schönes Blau.

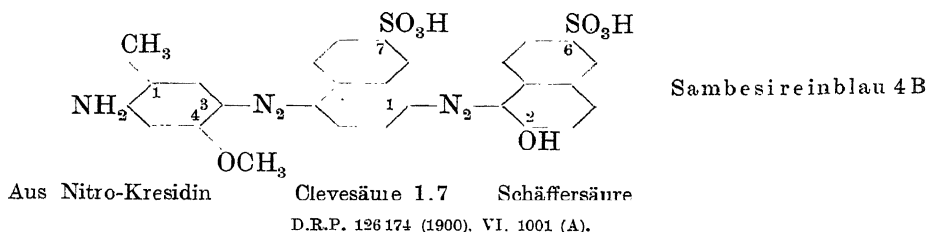
Auch hier sind natürlich fast unübersehbare Kombinationsmöglichkeiten. Z. B. Diaminogen B extra (C)[2]) enthält statt Schäffersäure γ-Säure, wogegen Sambesireinblau 4B ein Derivat des Nitroamido-Kresoläthers ist.

[1]) D.R.P. 127362 (1898), VI. 997 (C). [2]) D.R.P. 79910 (1893), IV. 733 (C).

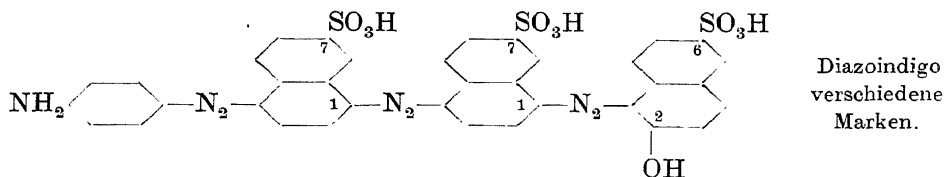
CH_3 — NH_2 (1) ... (4) — N_2 — (1) ... (7) SO_3H — N_2 — (2) OH ... (6) SO_3H; OCH_3 (3)

Aus Nitro-Kresidin — Clevesäure 1.7 — Schäffersäure

Sambesireinblau 4 B

D.R.P. 126174 (1900). VI. 1001 (A).

Analoge Trisazofarbstoffe sind die Diazoindigo von *Bayer*:

NH_2 — N_2 — (1) ... (7) SO_3H — N_2 — (1) ... (7) SO_3H — N_2 — (2) OH ... (6) SO_3H

Diazoindigo verschiedene Marken.

Diazoindigo oder Diazaminblau sind die Trisazofarbstoffe, welche erhalten werden durch Kombination von p-Aminoazetanilid mit Clevesäure 1.7, nachmaliger Kombination mit Clevesäure und darauf folgender Kuppelung mit Schäffersäure (2.6-Naphtholsulfosäure). Der Farbstoff wird zum Schlusse mit warmer Natronlauge verseift. Die direkten Baumwollfärbungen sind blau und werden beim Entwickeln mit β-Naphthol auf der Faser bedeutend voller, wasch- und lichtecht, und können auch rein weiß geätzt werden. Man kann an Stelle der Clevesäure natürlich auch einmal das Kresidin oder das p-Xylidin verwenden, aber diese Produkte haben gegenüber dem „Grundtyp" geringere Bedeutung. Einige der röteren Marken sind jedenfalls Gemische, die als Hauptbestandteil den Diazoindigo enthalten.

Zum Schlusse seien noch die schönen Alphanolschwarz, oder Sulfonsäureschwarz von *Cassella-Bayer* erwähnt, welche untenstehende Zusammensetzung aufweisen:

SO_3H (5) ... (1) — N_2 — ... — N_2 — ... (8) SO_3H (1) NH — ...

1.5-Naphthylaminsulfosäure — α-Naphthylamin — Phenyl-peri-Säure des Sulfoncyanins und Sulfonsäureblaues R.

Alphanolschwarz B

Dunkelblaues Pulver: in H_2O violett; in HCl blaugrün; in NaOH rotviolett; in H_2SO_4 blauviolett.

Auch die wichtigen Patentschwarz von *Cassella* und andern Farbenfabriken gehören hierher:

Patentschwarz I
(Patentschwarz II enthält an Stelle von Schäffersäure die R-Säure [2.3.6-Naphtholdisulfosäure]).

Azofarbstoffe, welche Baumwolle ohne Beizen anfärben.

Die beiden Diaminogen-Marken, welche als letzte Diazofarbstoffe vom Typus des Naphthylaminschwarz D erläutert wurden, sowie Nr. 25 der Zusammenstellung auf S. 130 und Benzoechtschwarz S. 142 gehören in die wichtige Gruppe der substantiven Baumvollfarbstoffe, die man auch Salzfarben nennt, teils weil sie in Form ihrer neutralen Salze aufziehen, teils weil sie einfach in Gegenwart von Salzen (Kochsalz, Glaubersalz, Natriumphosphat, Soda usw.) gefärbt werden. Sie sind, wie die Benzidin-disazo-farbstoffe und analoge Derivate, ebenfalls p-Diamindisazofarben und verdanken die Eigenschaft, sich mit Cellulose zu verbinden, ohne Zweifel der p-Diaminstruktur. Diese Polyazoprodukte leiten sich von drei Grundtypen ab. Wir unterscheiden p-Phenylendiaminfarben, 1.4-Naphthylendiaminfarben (auch 1.5-Naphthylendiamin) und J-Säurederivate. Es ist möglich, daß die J-Säure

SO_3H 7 2 NH_2
5
OH

J-Säure

Amidonaphthol-mono-sulfosäure 2.5.7

deshalb besonders gut ziehende Farben gibt, weil die Amido- und die Azogruppe in amphi-Stellung (2.6) sind. Diese 2.6-Stellung entspricht bekanntlich einer Chinonkonfiguration:

2.6-Naphthochinon 1.4-Benzochinon

Willstätter, R.: Ber. 40, 1406, 3971.

Immerhin ist es fast müßig darüber zu diskutieren, da bis heute keine Theorie gefunden wurde, welche den Tatsachen gerecht würde.

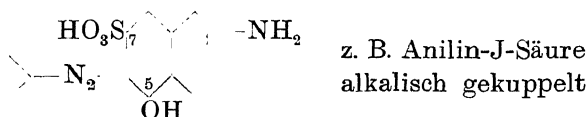
Die vom technischen Standpunkte aus sehr wichtige Eigenschaft, Baumwolle ohne jede Beizen anzufärben, ist einer ganzen Reihe von Azoverbindungen eigen. Nicht nur Dis- und Polyazofarbstoffe haben unter gewissen Voraussetzungen substantive Eigenschaften, sondern auch Monoazoprodukte ziehen oft direkt auf Cellulose. Die Varianten sind mit der Zeit so außerordentlich zahlreich geworden, daß es unmöglich ist, ein befriedigendes System aufzufinden, um Wissenschaft und praktisches Bedürfnis ganz zu befriedigen.

Es sollen deshalb nur einige der interessantesten Typen herausgegriffen werden, und im übrigen kann nur das Studium der Originalliteratur vollkommenen Aufschluß geben.

Die substantiven Monoazofarbstoffe können in Thiazolfarbstoffe (s. d.) und J-Säurefarbstoffe eingeteilt werden. Die Produkte der J-Säure sind schon bei den Naphthalin-Azo-Naphthalinfarbstoffen einmal erwähnt. Nr. 25 S. 130. Wichtiger als jene dort besprochenen Kombinationen sind aber die sogenannten Harnstoff- und m-Amidobenzoyl-J-Säurederivate.

Es hat sich gezeigt, daß es immer gelingt, einen Farbstoff vom Typus

HO_3S 7 —NH_2
—N_2 5
OH

z. B. Anilin-J-Säure alkalisch gekuppelt

in einen Baumwollfarbstoff überzuführen, wenn die NH_2-Gruppe zweckmäßig substituiert wird. Besonders günstig haben sich folgende Varianten erwiesen:

SO_3H 2 NH—CO—NH—
5
OH

Benzoechtscharlach-Typus
D.R.P. 122904 (1899) VI. 954 (By.).

SO_3H 7 NH—CO—
→ 5
OH
NH_2

Rosanthren I. Typus
D.R.P. 151017 (1902) VII. 439 (Ciba).

SO_3H 7 2 NH—CS—NH—
5
OH

Thioharnstoff
D.R.P. 126133 (1899) VI. 956 (By.).

NH_2
—N
HO_3S —N—N
OH

Rosanthren II. Typus
(auch Sambesirot)
(Azimid-Typus)
D.R.P. 214658 (1908) IX. 401 (Ciba).
C. Jagerspacher.

S—C—
NH_2
HO_3S —N
OH

Diazobrillantscharlach-Typus
Thiazol-Typus
D.R.P. 165127, 165126 (1904) VIII. 186/188 (By.);
ferner D.R.P. 166903 (1904) VIII. 695 (By.).

Diese Azofarbstoffe sind z. T. einfache direktziehende Baumwollfarben, z. T. sind es Entwicklerfarben, d. h. man diazotiert den Farbstoff auf

der Faser mit Mineralsäure und Natriumnitrit und geht dann in alkalische β-Naphthollösung ein.

Durch Variation der Azokomponente gelingt es, die verschiedensten Töne von Orange bis Bordeaux zu erzeugen.

Benzoechtscharlach (By.) verschiedene Marken.

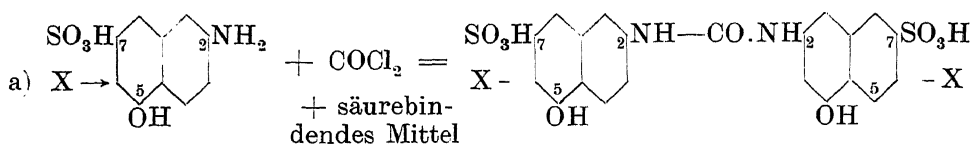
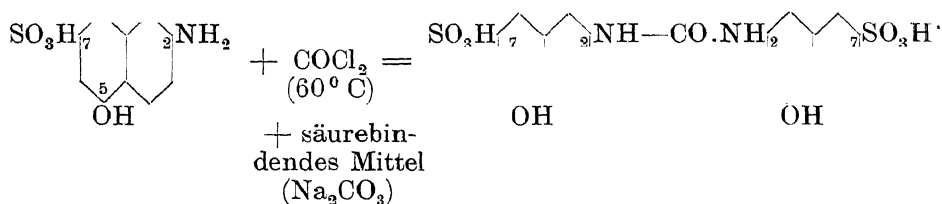
D.R.P. 122904, 126133, 126801, 128195, 132511, 133466 (1900) VI. 954—962.

Man stellt diese schönen und säureechten Produkte nach zwei Methoden dar. Entweder behandelt man den Monoazofarbstoff der J-Säure (alkalisch gekuppelt) mit Phosgen, oder man behandelt zuerst die neutral-alkalische J-Säurelösung (D.R.P. 116200) mit Phosgen und kuppelt darauf mit der Azokomponente:

a) SO_3H (7), X → (6), OH (5), NH_2 (2) + $COCl_2$ + säurebindendes Mittel = SO_3H (7), X-, OH (5) —(2) NH—CO.NH (2)— SO_3H (7), -X, OH (5)

in wässeriger Lösung!

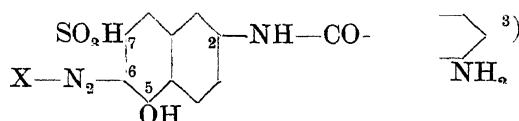
oder

SO_3H (7), OH (5), NH_2 (2) + $COCl_2$ (60° C) + säurebindendes Mittel (Na_2CO_3) = SO_3H (7), OH —(2) NH—CO.NH (2)— SO_3H (7), OH

Die Methode b) ist günstiger!

Statt Phosgen kann man auch Schwefelkohlenstoff verwenden[2]), wobei die den Harnstoffen entsprechenden Thioharnstoffe entstehen.

Die Benzoechtscharlach-Marken (X = Anilin, Toluidin, Naphthylamine usw.) sind Konkurrenzprodukte der Kongofarbstoffe, vollkommen säureecht, dagegen mäßig lichtecht und nicht waschecht, und daher kein guter Ersatz für Alizarinrot.

Der Typus

SO_3H (7), X—N_2— (6), OH (5), (2)—NH—CO-⟨benzol⟩NH_2 [3])

X = Amin (auch Amidoazobenzol, = Rosanthren-Bordeaux)

Rosanthren I. Typus

[1]) Man braucht 2 bis 3 Mol. Phosgen!!

[2]) D.R.P. 133466 (1900) By.

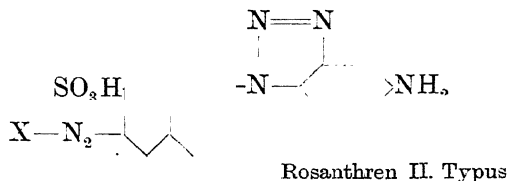
[3]) Die p-Amidobenzoylfarbstoffe werden auch fabriziert, weil sie leichter löslich sind.

und

N=N

SO_3H -N— >NH_2

X—N_2—

Rosanthren II. Typus

zeigt substantive Eigenschaften, die aber erst beim Entwickeln wertvoll werden.

Die Rosanthrenfarben[1]), nach folgendem Schema erhalten

3—NO_2

1

CO

SO_3H 7 2 NH_2 + m-Nitrobenzoylchlorid SO_3H 1 2—NH

5 5

OH OH

Na_2S Reduktion in H_2O-Lösung

NH_2 NH_2

CO CO

SO_3H 7 2 NH SO_3H NH

X—N_2—

OH OH

färben unscheinbare, wenig wertvolle Rot- und Orangetöne, die durch Diazotieren und Kuppeln auf der Faser in schöne volle Rot bis Bordeaux übergehen. Der einfachste Vertreter ist

OH

SO_3H— —NH—CO— N_2 λ in Wasser = 544,5; 500,0

X —N_2— 5 Y

OH

ein gelbstichiges, sehr wasch- und säureechtes Rot. Rosanthren A (?). Je nachdem X und Y variiert werden, erhält man die verschiedensten Töne, die sich auch weiß ätzen lassen. Die Rosanthrene[2]) stellen eine Verbesserung der Alizarinkonkurrenten dar, erreichen dieses aber bei weitem nicht.

Genau das gleiche gilt für die schönen Rosanthrene II. Art. Diese enthalten einen Azimidring und entstehen nach folgendem Reaktionsschema:

[1]) D.R.P. 170045 und 151017 (1902) VIII. 174 resp. VII. 439 (Ciba).

[2]) Mit Amidoazobenzol = Rosanthrenbordeaux.

NO_2

$\text{—}NO_2$

SO_3H NH_2 SO_3H $\text{—}NH$

+ Dinitrochlorbenzol + säurebindendes Mittel

OH OH

partielle Reduktion mit Na_2S!

NO_2 NO_2

NH_2

SO_3H $\text{—}NH$ SO_3H $\text{—}N\text{——}N$

Diazotierung s. S. 90

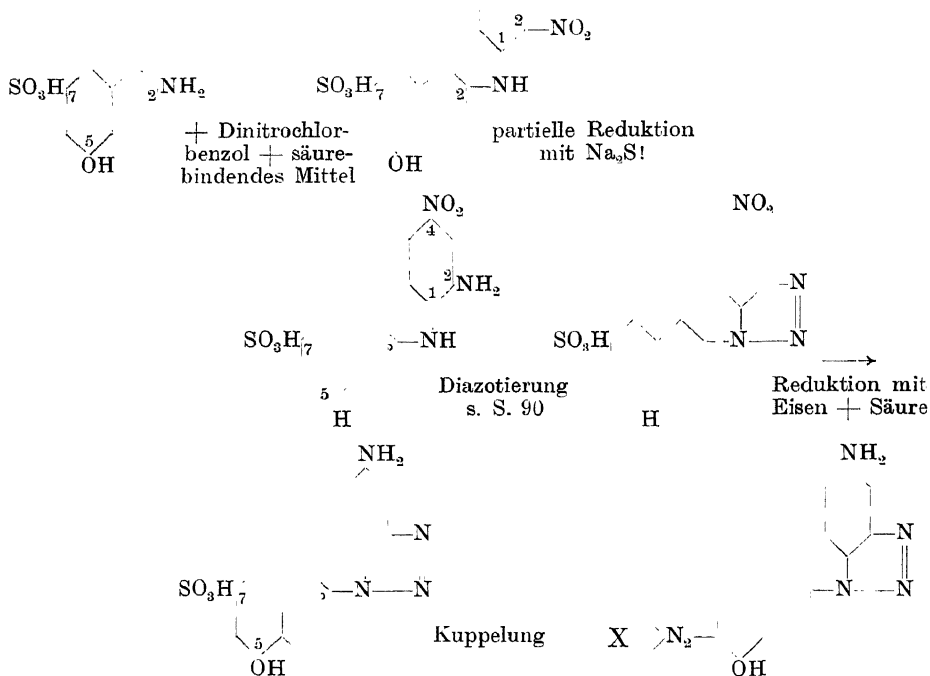
Reduktion mit Eisen + Säure

H H

NH_2 NH_2

SO_3H $\text{—}N\text{——}N$

Kuppelung X $N_2\text{—}$

OH OH

Rosanthren II. Art.

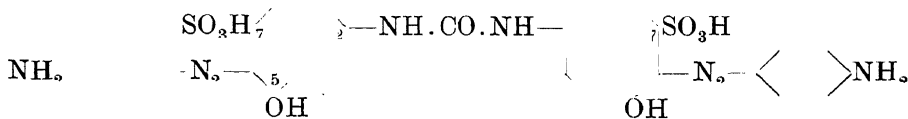
D.R.P. 214658 (1908) IX. 401 (Ciba).

Man kann natürlich auch bei diesen Produkten die Reihenfolge der Operationen ändern, um zum gleichen Resultate zu kommen. Die Rosanthrene II. Art sind sehr lebhafte Farbstoffe, die nicht ganz so lichtecht wie die Rosanthrene I. Art sind, diese aber in bezug auf Wasch- und Säureechtheit erreichen und an Schönheit übertreffen.

Ganz analoge Farbstoffe sind die verschiedenen Diazo-Scharlache der *Bayerschen Farbenfabriken*, die teils Harnstoffe, teils Benzoylverbindungen darstellen, z. B.:

SO_3H $\text{—}NH.CO.NH\text{—}$ SO_3H

NH_2 $\text{—}N_2\text{—}$ $\text{—}N_2\text{—}$ NH_2

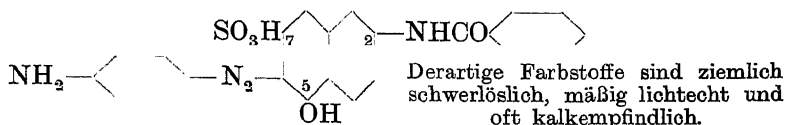
OH OH

Benzoechtscharlach-Typus

mit p-Amidoazetanilid und darauffolgender Verseifung. Der Farbstoff ist natürlich auf der Faser entwickelbar, genau wie die folgende Verbindung, deren Darstellungsweise sich nach dem Vorhergesagten wohl erübrigt:

SO_3H $\text{—}NHCO$

$NH_2\text{—}$ $\text{—}N_2\text{—}$

OH

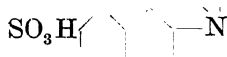
Derartige Farbstoffe sind ziemlich schwerlöslich, mäßig lichtecht und oft kalkempfindlich.

Ein Diazoindigo-Typus (By.) (nicht mehr im Handel).

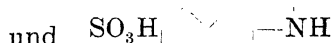
Auch hier sind unübersehbare Variationsmöglichkeiten gegeben, da fast jede Firma irgendeine Variante gefunden hat, die patentfähig war [1]).

Die beiden wissenschaftlich interessanten Varianten:

NH_2

N

N CH— (NH₂)

SO_3H —N auch ohne die NH_2-Gruppe und SO_3H —NH NH_2 [2])

OH OH

„Triazin" „Imidazol"

D.R.P. 191024 und 180031 (1904) IX. 403 resp. VIII. 183 (C.). D.R.P. 209110 (1907) IX. 405 (C.).

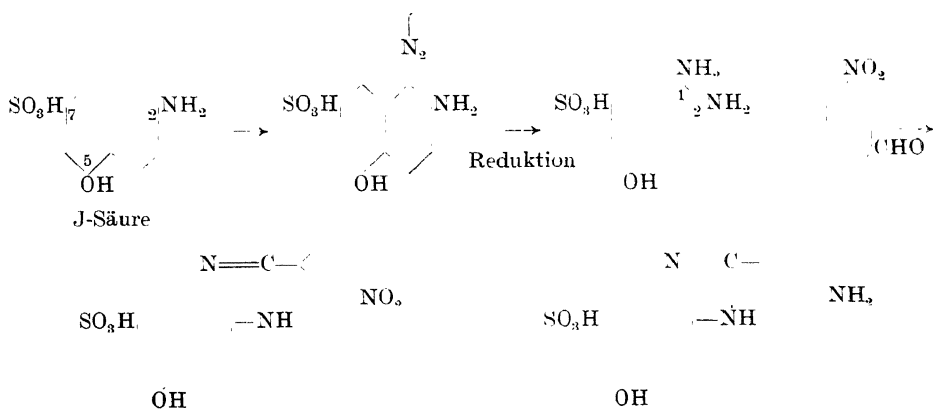
[1]) *Kalle, M. L.* u. *B. Brüning*: D.R.P. 208968, 214798 usw. Siehe Frdl. 9, 297 (1906—1908). *Cassella* ebendaselbst: *Ciba* ebendaselbst.

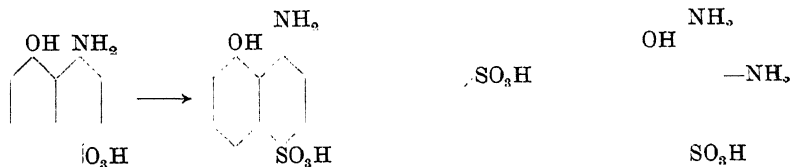
[2]) Das Imidazol wird nach dem D.R.P. 193350 (IX. 182) *A. G. F. A.* erhalten:

SO_3H NH_2 → SO_3H N_2 NH_2 OH —Reduktion→ SO_3H NH_2 NH_2 OH NO_2 CHO →

OH J-Säure

N═C— NO_2 SO_3H —NH OH

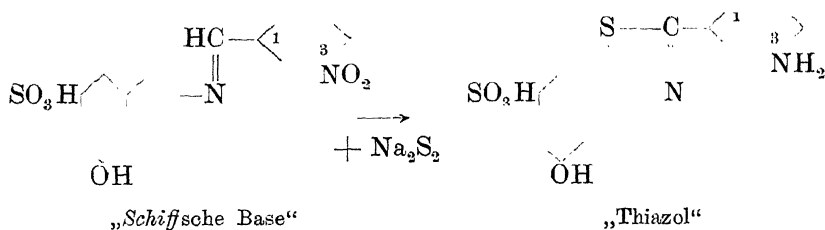
N C— NH_2 SO_3H —NH OH

oder auch an Stelle von J-Säure die S-Säure:

OH NH_2 SO_3H → OH NH_2 SO_3H SO_3H OH NH_2 NH_2 SO_3H

D.R.P. 193350 (1904) IX. 182.

Bemerkenswert ist, daß sich unmittelbar die Imidazole und nicht die Dihydroimidazole bilden.

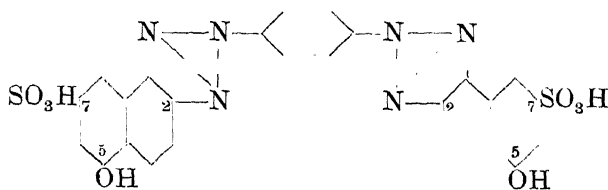
Dies sind Umgehungsversuche, die wirtschaftlich geringere Bedeutung haben (Diaminazoscharlache 4 B und 8 B). Dagegen bringt die Firma *Bayer* eine Reihe von Rosanthren-ähnlichen Farbstoffen in den Handel, die ähnliche Eigenschaften wie die Rosanthrene II. Art haben, nämlich J-Säure-Thiazolverbindungen, die aus J-Säure und m-Nitrobenzaldehyd hergestellt werden. Durch Kochen der m-Nitrobenzylidenverbindung der J-Säure mit Natriumpolysulfid in wässeriger Lösung entsteht die Thiazolverbindung:

HC—1 3 NO_2 | SO_3H —N | OH → $+ Na_2S_2$ | S—C—1 3 NH_2 | SO_3H N | OH

„*Schiff*sche Base" „Thiazol"

D.R.P. 165126, 127 (1904) VIII. 186 (By.).

Diese Verbindung verhält sich natürlich genau gleich, wie die mit Amidobenzoyl-J-Säure (Rosanthren I) und gibt als Azofarbstoff auf der Faser entwickelt die schönen Diazobrillantscharlache von *Bayer*.

In eine ähnliche Klasse gehören die interessanten, fast farblosen Bis-J-Säureabkömmlinge der *A. G. F. A.*, welche in dem großen D.R.P. 248383 beschrieben sind. Genau wie beim Diazolichtgelb hat es sich auch hier gezeigt, daß es gelingt, direktziehende Produkte zu erhalten, wenn man nur eine genügend lange „Kette" erzeugt. Die beschriebenen Produkte enthalten z. B. einen Triazolring:

N—N— —N—N | SO_3H 7 2 —N N— 2 7 SO_3H | 5 OH 5 OH

Bis-Triazol (es sind auch Thiazole usw. beschrieben).

D.R.P. 248383 (1911) XI. 443 (Agfa).

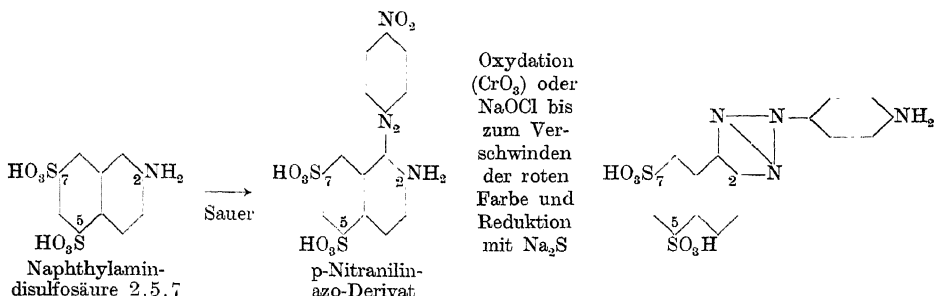
Die Varianten sind hier sehr zahlreich. Durch Behandeln der fast farblosen (schwachgelben) Färbung mit verschiedenen Diazokörpern, wie Anilin, Mono-, Di-Chloranilin, Nitranilin usw. entstehen gelbrote bis schwarzblaue Töne; mit Dianisidin blauschwarze!).

Ferner kann man natürlich auch einfachere Triazole erzeugen, wie z. B.:

NO_2 · N_2 · HO_3S · NH_2 · HO_3S

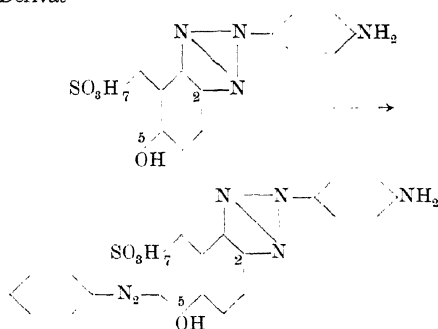
Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 —Sauer→ p-Nitranilin-azo-Derivat

Oxydation (CrO_3) oder NaOCl bis zum Verschwinden der roten Farbe und Reduktion mit Na_2S

HO_3S · N—N · NH_2 · SO_3H

——→ Alkalischmelze! Der ν-Triazolring ist sehr beständig.

SO_3H · N—N · NH_2 · OH ——→

Kuppelung mit verschiedenen Diazokomponenten, z. B. Anilin

SO_3H · N—N · NH_2 · N_2 · OH

Gewisse Rosanthrene

D.R.P. 146375 (1902) VII. 435 (Ciba).

A. Bertschmann, Sambesirot?

Das Sambesirot ist sehr brillant, aber nicht ganz so lichtecht wie Rosanthren.

Diese Fünfringe (Azimide, besser ν-Triazole) bewirken, daß die daraus fabrizierten Azofarbstoffe **überhaupt substantiven** Charakter haben. An Stelle der Naphthylamindisulfosäure 2.5.7 kann man daher irgendwelche Di- oder Tri-sulfosäuren verwenden, wie z. B. die *Koch*sche Säure, und daraus ebenfalls Azimide herstellen, die direktziehende Farbstoffe geben:

N—N · NH_2 · SO_3H · SO_3H · SO_3H

Beispiel 1 des D.R.P. 146375 (VII. 435).

Die Analogie des Triazolrings mit dem Thiazolring zeigt sich also auch bei den daraus erhaltenen Baumwollfarbstoffen:

N=C · NH_2 · S · SO_3H · SO_3H

(ist auch zur Bildung von substantiven Baumwollfarben geeignet).

Durch Behandlung dieser Produkte mit $COCl_2$, CS_2, m-Nitrobenzoylchlorid, oder durch Verwendung von p-Nitranilin (p-Amidoazetanilid) an Stelle des Anilins und nochmalige Reduktion lassen sich weitere direktziehende Baumwollfarbstoffe gewinnen, die alle säureecht, meist rot bis bordeaux sind. Die Waschechtheit ist ziemlich gut, wogegen die Lichtechtheit, besonders der Azimide, zu wünschen übrig läßt. Zwei Azimidreste erniedrigen sogar die Lichtechtheit in starkem Maße [1]).

Dis- und Polyazofarbstoffe mit substantiven Eigenschaften.

Die Rosanthrene, Sambesirot usw. gehören natürlich schon zu den Disazofarbstoffen, da sie erst als solche technisches Interesse bieten. Es liegt nun auf der Hand, daß man eine große Anzahl von Farbstoffen herstellen kann, die alle Baumwolle ohne Beizen direkt anfärben. Es scheint, daß es genügt, eine Molekülreihe eine gewisse Länge erreichen zu lassen, um dieses Ziel zu erreichen.

Im allgemeinen ziehen aber Farbstoffe vom Typus

$$X{-}N_2{-}Y{-}N_2{-}Z$$

nur dann befriedigend, wenn J-Säure als Komponente darin enthalten ist, wogegen eine ganze Anzahl von Polyazofarbstoffen bekannt sind, die keine J-Säure enthalten.

Bahnbrechend auf diesem noch nicht erschöpften Gebiete waren die *Leverkusener Farbenfabriken*, ja man kann sagen, daß alle andern bekannt gewordenen Produkte, wie man sich auszudrücken pflegt, „nachempfunden" sind.

Die Nuancen dieser Farbstoffe variieren von rot-blau, violett nach grün, eine Ausnahme macht das Diazolichtgelb, welches als Färbematerial farblos ist, es hat die Formel

NH_2 — CO NH — NH
SO_3H | CO
NH_2 — CO — NH — — NH
SO_3H

D.R.P. 250342 (1910) X. 1329 (By.).

Mit Phenylmethylpyrazolon entwickelt: gelb.

Die Darstellung erfolgt nach folgendem Schema:

SO_3H

$NO_2\langle\ \rangle CO{-}Cl + NH_2\langle\ \rangle NH.CO.CH_3$

p-Nitrobenzoylchlorid — mono-Azetyl-p-Phenylendiaminsulfosäure

NO_2 | CO | NH | SO_3H | NH | $COCH_3$

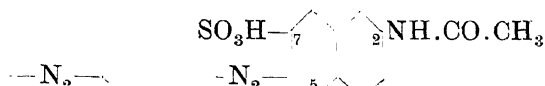
[1]) Untersuchungen von *Walter Müller*: Diss. Zürich. E.T.H. 1923.

Verseifung mit NaOH; Kondensation mit $COCl_2$ zum „Nitroharnstoff“, und schließlich Reduktion zum eigentlichen „farblosen“ (!) Diazolichtgelb.

Farbstoffe vom Typus des Benzolichtrot und Benzolichtblau.

Disazofarbstoffe, welche als solche auf Baumwolle ziehen, sind theoretisch Biebricher Scharlache mit Acylgruppen in der J-Säure. So färbt z. B. die Kombination

Amidoazobenzol—Acetyl—J-Säure:

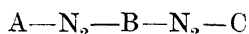
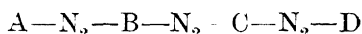
$$\begin{array}{c} SO_3H—\ \ \ \ \ NH.CO.CH_3 \\ —N_2—\ \ \ \ \ —N_2— \\ OH \end{array}$$

Benzolichtbordeaux [1]) (?).
Polyphenylechtrot (Gy.).
(Statt $CO.CH_3$ kann mann natürlich $CO.C_6H_5$ verwenden = Benzolichtrotmarken (By.).)

ein gutes Blaurot, welches auch den Vorteil hat, bügelecht zu sein. Sicher sind auch eine ganze Anzahl der Diazotier-Azofarben in diese Gruppe einzureihen.

Primäre Trisazofarbstoffe und gemischte primäre und sekundäre Tetrakisazofarben sind in großer Zahl bekannt. Sie alle fußen auf dem wichtigen D.R.P. 198102 und seinen Zusätzen von *Bayer* (1906), *O. Günther* und *L. Hesse* (IX. 384—389).

Sehr viele Kombinationen vom Typus

$$A—N_2—B—N_2—C$$

und

$$A—N_2—B—N_2—C—N_2—D$$

haben substantive Eigenschaften. Es hat sich gezeigt, daß es fast gleichgültig ist, welcher Art A beschaffen ist, so daß man sozusagen alle möglichen Amine verwendete. Natürlich werden lange nicht alle tatsächlich gebraucht, da man gefunden hat, daß sich nicht alle Kombinationen mit gleicher Leichtigkeit weiterverarbeiten lassen; einige sind ferner schwerlöslich und andere stark kalkempfindlich.

Als wichtige Komponenten für A seien genannt Anilin und dessen Sulfosäuren, p-Oxalylamidoanilin, α-Naphthylamin und dessen Sulfosäuren und schließlich H-Säure und ähnliche Produkte (S-Säure eignet sich wegen der etwas geringen Kuppelungsenergie nicht so gut).

Als B verwendet man m-Toluidin, das ziemlich gut kuppelt, wenn auch nicht so glatt wie das p-Xylidin und den m-Amido-p-Kresoläther (Kresidin)[2]).

---

[1]) Das Produkt wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit aus dem Handel zurückgezogen. Auch läßt es sich wegen seiner gelatinösen Eigenschaften fast nicht isolieren.

[2]) Kresidinfarbstoffe sind fast ausnahmslos kräftig, lebhaft, aber leider bedeutend lichtunechter als die andern Kombinationen.

Dann braucht man α-Naphthylamin und seine beiden 6- und 7-Mono-Sulfosäuren (*Clève*schen Säuren).

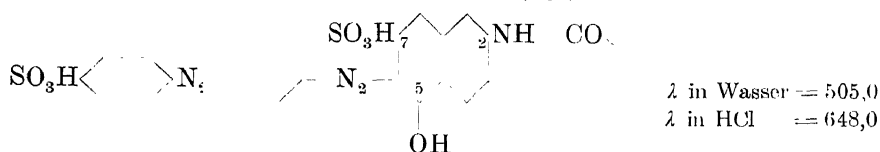
Als C-Komponente verwendet man die gleichen wie bei B soeben beschriebenen, auch die Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7, die J-Säure und deren Arylderivate (Alkyl und Phenyl)[1]. Hat man J-Säure und deren Aryl- resp. Alkylderivate verwendet, dann liegt ein Farbstoff vor, der bereits ausgezeichnet auf Baumwolle aufzieht und gut lichtecht ist. Hat man aber an Stelle von C keine J-Säure verwendet, dann muß man eine dritte Azogruppe einführen, um ein technisch interessantes Resultat zu erhalten. Als D-Komponente verwendet man wieder J-Säure und deren Derivate, p-Xylidin, γ-Säure u. a. m. Die so erhaltenen Töne sind meist violett und blau und zeichnen sich durch ganz hervorragende Lichtechtheit aus, die von ganz wenigen Farbstoffen übertroffen wird (Indigo, Indanthren). Aus diesem Grunde haben sich diese ziemlich teuren Produkte, die nicht leicht zu fabrizieren sind, bereits gut eingeführt. Sie sind recht waschecht, aber nicht chlorecht.

Es seien nur ganz wenige der außerordentlich zahlreichen Kombinationen erwähnt, wobei zu bemerken ist, daß sich einige auf der Faser diazotieren und zu licht- und waschechten Marineblau- bis Grüntönen entwickeln lassen.

Disazofarbstoffe:

Benzolichtrot 8 BL (By.):

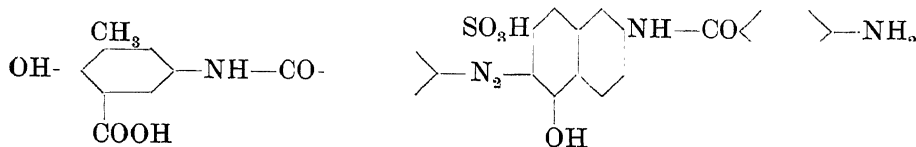
SO_3H–C₆H₄–N_2–C₆H₄–N_2– [J-Säure: SO_3H (7), NH CO (2), OH (5)]

λ in Wasser = 505,0
λ in HCl = 648,0

Violettbraunes Pulver: in H_2O rot; mit HCl braune Fällung; mit NaOH violette Lösung und Fällung; in H_2SO_4 blau.

D.R.P. Anmeldung F. 25375 (1909) X. 896 (By.).

Merkwürdig ist hier die Tatsache, daß nur die reine p-Amidoazobenzolsulfosäure in die 6-Stellung der J-Säure kuppelt, während die o-Sulfosäure zum Teil die 8-Stellung bevorzugt, wodurch der Farbstoff wertlos wird [2].

Diazolichtscharlach 5 BL (By.)[3] des D.R.P. 268791 (XI. 396) ist die Kombination:

OH–C₆H₂(CH_3)(COOH)–NH–CO–C₆H₄–N_2–[Naphthalin: SO_3H, OH]–NH–CO–C₆H₄–NH_2

Amido-Kresotinsäure (benzoyliert) mit p-Nitrobenzoylchlorid (reduziert) und gekuppelt mit p-Amidobenzoyl-J-Säure.

[1]) Einige haben schlechte Abendfarbe. Benzolicht mit p-Diamin an erster Stelle.

[2]) *Wanner, E.*: Diss. Zürich, E. T. H. 1924

[3]) Siehe auch D.R.P. 366530 die Kombination p-Amidobenzoyl-o-Kresotinsäure + Indazol der J-Säure + 2 × Nevile-Winthersäure (Frdl. XIV.).

Dieser Farbstoff färbt ein gelbstichiges Rot, welches auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt licht- und waschechte Töne ergibt.

Verwendet man an Stelle der p-Amidobenzoyl-o-Kresotinsäure die Amidoazobenzolsulfosäure, dann erhält man die Diazolichtrot (5 B; $\lambda = 573{,}0$; $530{,}0$), welche auch aus den m-Amidoderivaten erhalten werden können, und durch Variation der Azokomponente entstehen die verschiedenen Marken, deren Zusammensetzung mir nicht sicher bekannt sind.

Brillantkongoblau BFL (A) 1910.

SO_3H 8 SO_3H 4 1 —N_2— SO_3H —N_2— -NH— 5 OH

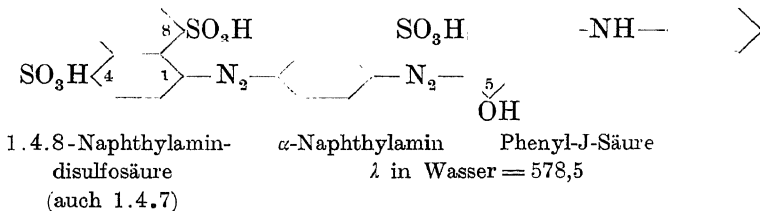
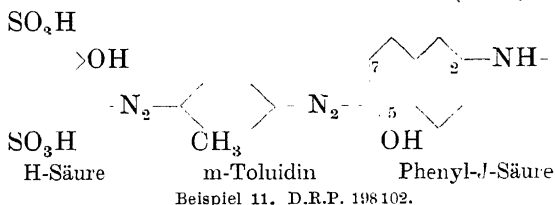
1.4.8-Naphthylamin-disulfosäure (auch 1.4.7) — α-Naphthylamin — Phenyl-J-Säure

λ in Wasser = 578,5

Brillantbenzoviolett 2 RL (1908).

SO_3H >OH -N_2— — N_2 — 7 2 —NH- 5 SO_3H CH_3 OH

H-Säure — m-Toluidin — Phenyl-J-Säure

Beispiel 11. D.R.P. 198102.

Die B-Marken enthalten statt m-Toluidin Kresidin und p-Xylidin.

Gleiche Nuancen, aber noch blauer, entstehen, wenn man an Stelle der H-Säure Naphthylamindisulfosäuren verwendet und α-Naphthylamin statt m-Toluidin nimmt.

Diazobrillantgrün (By.) hat die Zusammensetzung:

SO_3H 1 —N_2 —N_2— SO_3H —NH—CO— >NH_2 OH

*Freund*sche Säure → α-Naphthylamin → p-Amidobenzoyl-J-Säure

und gibt mit Phenylmethylpyrazolon entwickelt ein ziemlich reines und lichtechtes Blaugrün, welches aber bei weitem übertroffen wird von dem

Oxaminlichtgrün:

SO_3H OH 5 7 SO_3H —NH—CO— >NH_2 2 —N_2— 1 —N_2— OH SO_3H

2.5-Naphthylaminsulfosäure — M-Säure — p-Amidobenzoyl-J-Säure

Das Oxaminlichtgrün, entwickelt mit Phenylmethylpyrazolon, erreicht sozusagen die Schönheit des Malachitgrüns.

Oxaminlichtblau G (1913) (B.).

SO_3H

OH 5 SO_3H NH—

—N_2— 1 —N_2—

OH

2.5-Naphthylaminsulfosäure M-Säure Phenyl-J-Säure

λ in Wasser = 606,0

Diese Produkte sind mäßig lichtecht (gehörten nicht in die Blau-Konvention!).

Sehr interessant und bis zur Auffindung der Trisazofarbstoffe vom Typus des Benzolichtblau FR (Benzoechtblau) viel verwendet waren die Farbstoffe vom Typus des **Benzolichtblau B** (siehe untenstehendes Formelbild). Sie werden erhalten durch Kuppelung von diazotierter H-Säure mit α-Naphthylamin[1]), oder Benzolaminen (m-Toluidin, p-Xylidin, Kresidin usw.) und darauffolgender Kuppelung mit Aryl-J-Säuren.

SO_3H

8 OH SO_3H 7 —NH—

1 —N_2— —N_2—

3 SO_3H OH λ in Wasser = 580,0

H-Säure α-Naphthylamin p-Phenyl-J-Säure

Beispiel 3. D.R.P. 198102 (1906) IX. 385 (By.). F.P. 380540 (32 Beispiele!).

Dieser schöne und sehr lichtechte Farbstoff wird nur noch wenig gebraucht, weil er eine **schlechte Abendfarbe** hat und auch nicht lagerecht ist.

Ebenfalls sehr reine und lichtechte Produkte entstehen, wenn die H-Säure durch p-Amido-Acetanilid oder das energischer kuppelnde Oxalyl-p-Phenylendiamin ersetzt wird:

$CH_3CO.NH$ NH_2 und NH NH_2

CO

COOH

D.R.P. 247308 (1910) X. 883 (By.). *H. Jordan*. D.R.P. 249626 (1909) X. 888 (By.). *Blank* und *Heusner*.

(**Schwarze Nitrazolfarben** mit Amidonaphtholdisulfosäure K (1.8.4.6) IX. 887).

Durch Verseifen der Acylgruppe im fertigen Farbstoff entsteht ein diazotierbarer, sehr reiner blauer Entwicklungsfarbstoff. Verwendet man statt Phenyl-J-Säure Phenylmethylpyrazolon, dann entstehen wertvolle rotbraune Produkte (Benzolichtbraun), die sich mit β-Naphthol zu sehr waschechten Tönen entwickeln lassen (Diazolichtbraunmarken?).

Ein interessantes Schutzpatent des D.R.P. 198102 ist das D.R.P. 200115 (1907) IX. 387 (By.), in welchem die Diazo-H-Säure vor der Kuppelung vorerst mit Essigsäureanhydrid acetyliert wird:

O—N_2 CH_3

CO

O N_2Cl

SO_3H —SO_3H SO_3H SO_3H

[1]) Diese Kuppelung verläuft nicht sehr glatt, am besten noch in deutlich mineralsaurer alkoholischer Lösung, wobei man die Salzsäure sehr vorsichtig abstumpft. Aber auch durch Kuppelung des O-p-Toluolsulfoderivates der H-Säure und nachträglicher Verseifung kann man diese Farbstoffe erhalten. Merkwürdig ist, daß der p-Toluolsulfoester keine lichtechten Farbstoffe gibt.

Die Kuppelung mit (z. B.) α-Naphthylamin verläuft glatter, man stellt den Farbstoff fertig her, und verseift die Acetylgruppe wieder durch NaOH bei 90°. Merkwürdigerweise ist das im Hydroxyl der H-Säure veresterte Benzolichtblau weniger lichtecht. Auch die Kombination: p-Oxalylamidoanilin-Clevesäure—Clevesäure—J-Säure ist „unverseift" wenig echt.

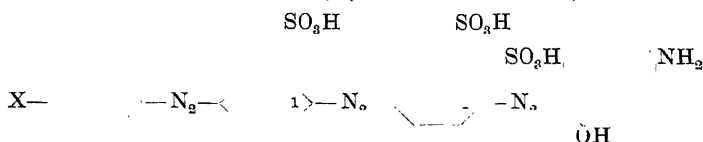
Trisazofarbstoffe sind ebenfalls bekannt, bei denen sich genau wie bei den Rosanthrenen zeigt, daß eine sogenannte externe [1]) Azogruppe die Nuance nicht nach Blau verschiebt. Das Oxaminlichtgrün (S. 157) gehört in diese Klasse.

Die Trisazofarbstoffe (sekundärer Art) sind zahlreich. Es seien genannt:

Benzoechtblau [2]) (verschiedene Marken).

SO_3H SO_3H SO_3H NH_2

X— —N_2— 1>—N_2 —N_2

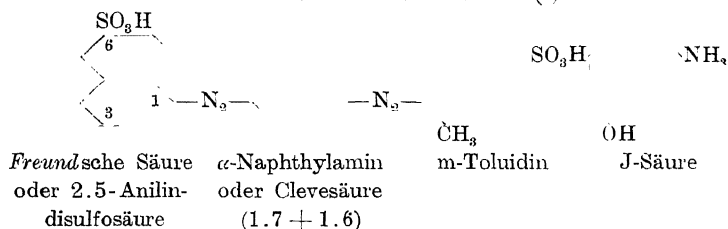
OH

X=NH_2; CH_3—O usw.

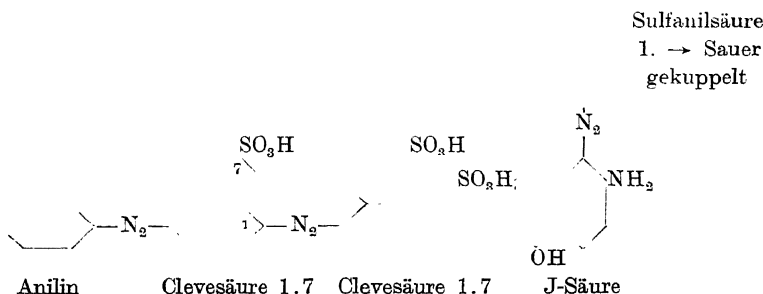
D.R.P. 121421 (1900) VI. 948 (By.).

Ziemlich reines Blau, sehr lichtecht, röter als Benzobrillantlichtblau.

Benzolichtviolett R (?).

SO_3H 6 3 1 —N_2— —N_2— SO_3H NH_2 CH_3 OH

*Freund*sche Säure oder 2.5-Anilin-disulfosäure | α-Naphthylamin oder Clevesäure (1.7 + 1.6) | m-Toluidin | J-Säure

Durch Ersatz des Naphthylamins durch Kresidin entsteht ein fast identischer Farbstoff. Auch kann man das m-Toluidin durch Clevesäure, Kresidin, p-Xylidin, α-Naphthylamin ersetzen. Diese Violett lassen sich auf der Faser diazotieren und geben mit β-Naphthol sehr licht- und waschechte Marineblau, Diazomarineblau usw.

Benzolichtblau 2 G (?).

An Stelle der J-Säure verwendet man Azosulfanilsäure-J-Säure. Es liegt ein sekundärer (sauer gekuppelt) primärer Tetrakisazofarbstoff vor.

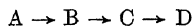
[1]) Eine externe Azogruppe ist durch eine CO-Gruppe, Azimid- oder Triazolgruppe (u.a.m.) von der J-Säure getrennt. Siehe Rosanthren, Sambesirot usw.

[2]) Darstellung siehe unter Benzolichtblau FR. in Grundlegende Operationen der Farbenchemie des Verfassers.

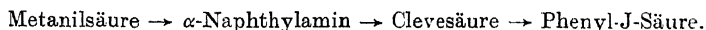
Benzolichtgrau G (Diphenylechtgrau).

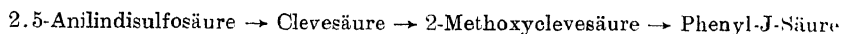
Enthält an Stelle der J-Säure die schlecht kuppelnde γ-Säure.

In die Kategorie der wichtigen Benzolichtfarbstoffe gehören auch die Trisazofarbstoffe der D.R.P. 121867 und 121868 (VIII 949/51). Sie sind alle nach dem Schema

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$$

zusammengesetzt. Man hat gefunden, daß besonders jene Kombinationen lichtecht und lebhaft sind, welche an erster Stelle die 2.5-Anilindisulfosäure enthalten (erhalten durch Sulfuration von Metanilsäure). Aber auch die 2.4-Anilindisulfosäure, die Chloranilinsulfosäure und die p-Toluidindisulfosäure werden oft verwendet. An zweiter Stelle verwendet man entweder α-Naphthylamin oder dann Clevesäure, wobei Clevesäure an erster Stelle die blauesten Töne ergibt. An dritter Stelle kommt wieder Clevesäure oder α-Naphthylamin und am Schlusse die J-Säure oder die Phenyl-J-Säure. Die p-Tolyl-J-Säure kuppelt zu schlecht. Auch die 2-Methoxyclevesäure kann an dritter Stelle verwendet werden. Statt des α-Naphthylamins verwendet man für die violetten Nuancen das m-Toluidin, das Kresidin oder das p-Xylidin. Wenn man an letzter Stelle die γ-Säure (sauer gekuppelt) verwendet, dann entstehen die Farbstoffe des D.R.P. 293184 (By.) XIII. 515 (1914).

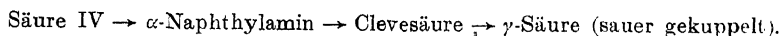
Benzolichtblau FFB ist die Kombination:

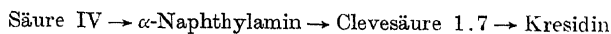
Metanilsäure → α-Naphthylamin → Clevesäure → Phenyl-J-Säure.

Benzolichtblau 8GL, sehr wahrscheinlich die Kombination:

2.5-Anilindisulfosäure → Clevesäure → 2-Methoxyclevesäure → Phenyl-J-Säure

λ in Wasser = 632,5.

Die dritte Kuppelung macht man nach den Angaben des E.P. 248320 in 50%igem Pyridin (Mai 1925 und F.P. 598894 Priorität Juni 1924).

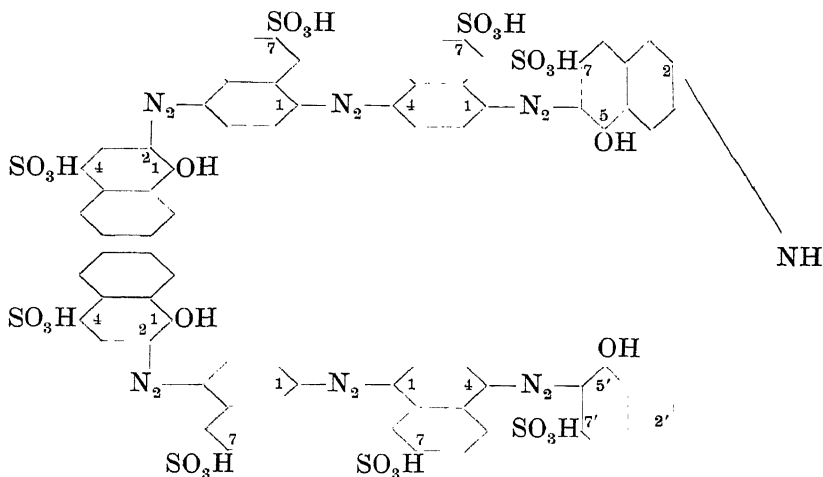
Benzolichtgrau BL ist die Kombination:

Säure IV → α-Naphthylamin → Clevesäure → γ-Säure (sauer gekuppelt).

Naphthogenblau 2R[1]) ist die Kombination:

Säure IV → α-Naphthylamin → Clevesäure 1.7 → Kresidin

D.R.P 163321 (1903) VIII. 683 (C.).

Enthält keine J-Säure. Das Kresidin kann durch p-Xylidin ersetzt werden. Durch Entwickeln mit β-Naphthol entstehen gute Marineblau.

Sehr viel komplizierter zusammengesetzt sind manche der schönen und echten Blau, welche unter verschiedenen Namen im Handel sind und deren Zusammensetzung nur z. T. allgemein bekannt wurde. Ich nenne das Echtlichtblau FFG (By.), welches aus der 5.5'-Dioxy-2.2'-dinaphthylamin-7.7'-Disulfosäure des D.R.P. 121094 (VI. 199) erhalten wird durch Kombination mit dem Disazofarbstoff aus Nitroclevesäure → Clevesäure → Nevile-Winthersäure (reduziert):

[1]) Ersetzt man das Kresidin durch J-Säure, so entsteht das Solaminblau (A). λ in Wasser = 581,0.

λ in Wasser = 589,5

Echtlichtblau FFG (By.)

Die Konkurrenzmarken der Benzolichtfarben heißen Brillantdiamin (MLB), Diaminechtbrillantblau (C) usw. Siehe auch die Zusammenstellung der Phantasienamen [1]).

Substantive Baumwollfarbstoffe aus p-Diaminen.

Eine große Anzahl der vorgängig besprochenen J-Säurederivate sind natürlich auch p-Diamin-polyzofarbstoffe, z. B. Benzolichtrot, Benzolichtblau usw. Es ist aber Usus (ohne wissenschaftliche Berechtigung!), nur solche Farbstoffe als p-Diaminprodukte anzusprechen, bei denen man während der Fabrikation ein p-Diamin (auch p-Nitranilin) wirklich verwendet. Doch auch diese Regel wird nicht streng angewandt, so daß die verschiedenen Werke oft ganz verschiedene Einteilungen wählen, um das Material möglichst übersichtlich darzustellen. Die p-Diamine, die verwendet werden, sind in erster Linie p-Phenylendiamin und 1.4-Naphthylendiamin. Mit diesen p-Diaminen werden Direktfarbstoffe und Entwicklerfarben hergestellt, welche meist blauschwarz bis schwarz gefärbt sind.

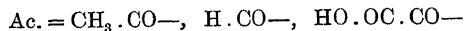
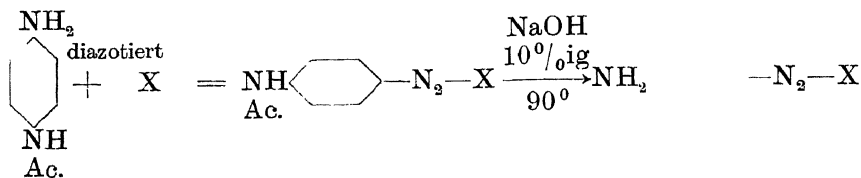
p-Phenylendiamin läßt sich nun, im Gegensatz zu Benzidin, nicht glatt tetrazotieren, dagegen gelingt es leicht, durch einen Kunstgriff Tetrazo-p-Phenylendiaminfarbstoffe zu erhalten. Zwei Methoden werden vorzugsweise angewandt:

1. Man stellt zuerst den Monoazofarbstoff aus p-Amidoacetanilid dar und erwärmt diesen nach Beendigung der Kuppelung mit verdünnter Natronlauge, wodurch die Acetyl- (auch Formyl-, Oxalyl-) Gruppe abgespalten (verseift) wird.

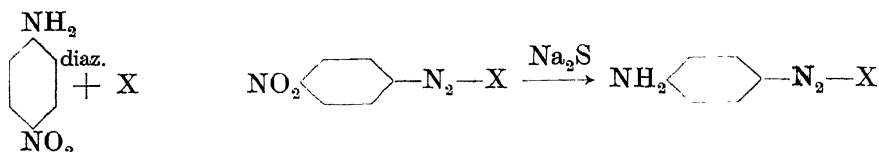
[1]) In *Fierz*: G. O. d. F. (II. Aufl.), 147 ist ein Beispiel gegeben, wie man so komplizierte Polyazofarbstoffe herstellt.

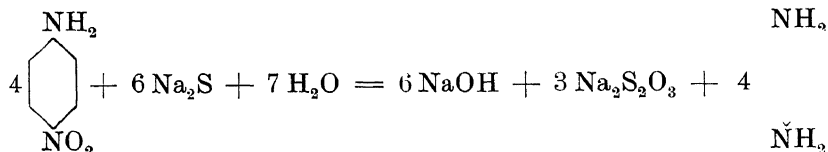
NH_2 diazotiert + X = NH(Ac.)⟨ ⟩—N_2—X $\xrightarrow[90^0]{NaOH\ 10\,\%ig}$ NH_2⟨ ⟩—N_2—X

NH
Ac.

Ac. = CH_3.CO—, H.CO—, HO.OC.CO—

2. Man kuppelt p-Nitranilin[1]) mit einer Komponente und reduziert darauf mit Natriumsulfid in sodaalkalischer Lösung bei ca. 25°. Überraschenderweise wird bei so niedriger Temperatur die Nitrogruppe glatt in NH_2 übergeführt:

NH_2 diaz. + X NO_2⟨ ⟩—N_2—X $\xrightarrow{Na_2S}$ NH_2⟨ ⟩—N_2—X

NO_2

Die Reduktion erfolgt nach dem Schema:

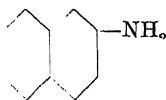
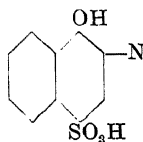
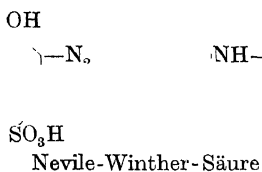
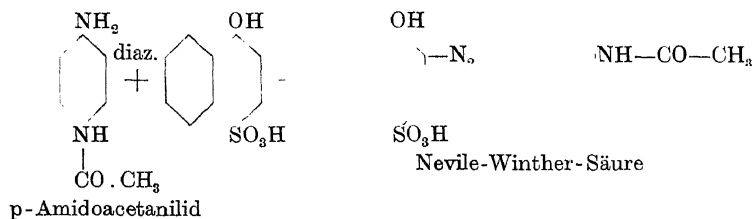
$$4\,NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2 + 6\,Na_2S + 7\,H_2O = 6\,NaOH + 3\,Na_2S_2O_3 + 4\,NH_2\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2$$

Diese zweite Methode wird wegen der Einfachheit meistens verwendet; sie hat aber den kleinen Nachteil, daß man, falls der erhaltene Azofarbstoff weiter diazotiert werden soll, den ausgefallenen Schwefel vor der mineralsauren Diazotierung abfiltrieren muß.

Die ersten p-Phenylendiaminfarben waren das Violettschwarz (B.)[2]).

NH_2 diaz. + OH, SO_3H — OH —N_2— —NH—CO—CH_3, SO_3H

NH
|
CO.CH_3
p-Amidoacetanilid

Nevile-Winther-Säure

OH —N, SO_3H — —NH_2

verseift, diazotiert, mit α-Naphthylamin sauer gekuppelt.

Bronzeglänzendes schwarzes Pulver: in H_2O braunrot; mit HCl violette Fällung; mit NaOH violett; in H_2SO_4 blau.

[1]) Auch mit 4-Nitro-1.6-Clevesäure, s. z. B. D.R.P. 222931, 222890 (1910), X. 885 und 886 (Agfa).

[2]) *Bülow*, 1887: D.R.P. 42814 II. 446.

Der Farbstoff ist ohne große Bedeutung geblieben, da er wenig echt ist.

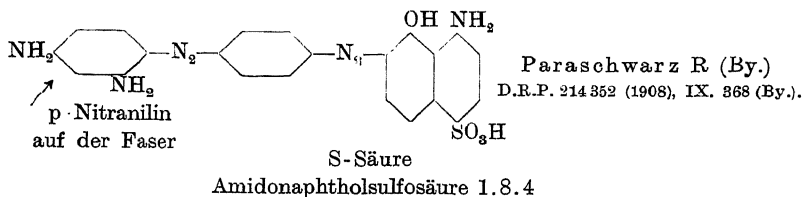
Ähnlich ist das Paraschwarz R von *Bayer*, das ein Blau färbt und mit p-Nitranilin entwickelt ein mäßig lichtechtes Schwarz ergibt:

OH NH_2

NH_2—C₆H₃(—NH_2)—N_2—C₆H₄—N_2—C₁₀H₄(OH)(NH_2)(SO_3H) Paraschwarz R (By.) D.R.P. 214352 (1908), IX. 368 (By.).

p-Nitranilin auf der Faser

S-Säure

Amidonaphtholsulfosäure 1.8.4

Braunschwarzes Pulver: in H_2O dunkel rot-violett; mit HCl brauner Niederschlag; mit NaOH violett; in H_2SO_4 blau.

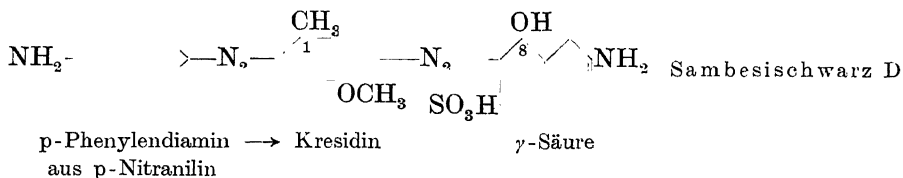
Das Nitranilin greift nach dem Chrysoidingesetz an der mit dem Pfeil bezeichneten Stelle ein.

Ein ganz ähnliches Produkt ist das Sambesischwarz D der *A. G. F. A.*, das folgende Zusammensetzung hat:

CH_3 OH

NH_2-C₆H₄—N_2—C₆H₂(CH_3)(OCH_3)—N_2—C₁₀H₄(OH)(SO_3H)NH_2 Sambesischwarz D

OCH_3 SO_3H

p-Phenylendiamin aus p-Nitranilin ⟶ Kresidin γ-Säure

Man stellt es durch Kuppelung von p-Nitranilin mit Kresidin, (m-Amido-p-Kresoläther), darauffolgende Kuppelung mit γ-Säure und schließlich Reduktion mit Schwefelnatrium dar. Das Sambesischwarz D ist also ein Diazotierungsfarbstoff, das Paraschwarz aber ein Kuppelungsfarbstoff, der zu der kleinen Klasse der Nitrazole gehört. Es ist viel echter als das *Bayer*sche Produkt, hat aber heute nur noch geringe Bedeutung, da seine Nuance von andern Diazotierschwarz übertroffen wird.

Viel wichtiger als diese beiden Produkte sind zwei Polyazofarbstoffe der *Berliner Aktiengesellschaft*, nämlich das säureechte Columbiaschwarz FF und das Sambesischwarz V.

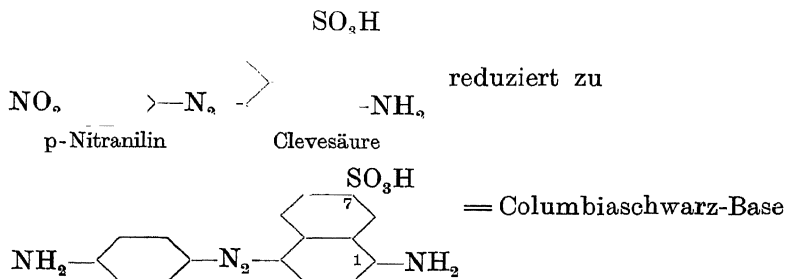
Beide Marken werden hergestellt, indem man zuerst die Kombination:

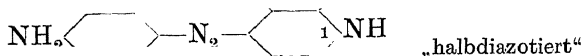
SO_3H

NO_2—C₆H₄—N_2—C₁₀H₅(SO_3H)—NH_2 reduziert zu

p-Nitranilin Clevesäure

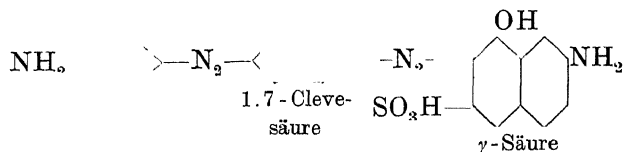
SO_3H

NH_2—C₆H₄—N_2—C₁₀H₅(SO_3H, 7)—NH_2 (1) = Columbiaschwarz-Base

Diese Verbindung läßt sich leicht „halbdiazotieren" und mit allen möglichen Komponenten vereinigen:

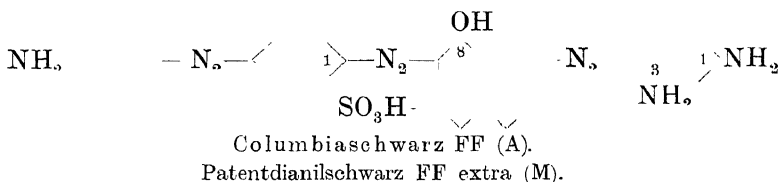
$$NH_2\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle NH \quad \text{(mit } SO_3H\text{)}$$

„halbdiazotiert“

Die NH_2-Gruppe der Clevesäure wird hauptsächlich diazotiert und mit γ-Säure gekuppelt.

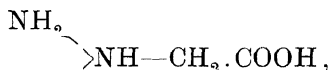
$$NH_2\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle NH_2 \quad (SO_3H,\ OH,\ SO_3H)$$

1.7-Clevesäure — γ-Säure

Darauf diazotiert man wieder „halb“, wobei wahrscheinlich ein Teil der γ-Säure und ein Teil des p-Phenylendiaminrestes diazotiert wird, und kuppelt dann mit m-Phenylendiamin (FF-Marke) oder m-Toluylendiamin (FB-Marke):

$$NH_2\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle NH_2 \quad (SO_3H,\ OH,\ SO_3H,\ NH_2)$$

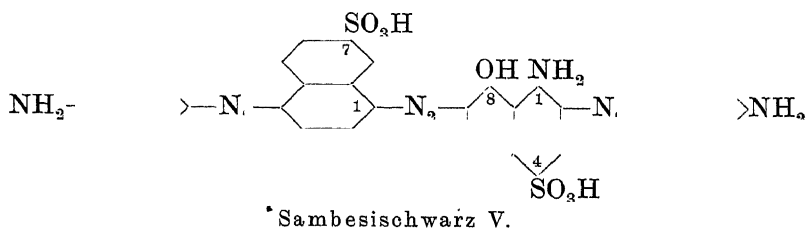
Columbiaschwarz FF (A).
Patentdianilschwarz FF extra (M).

Braunschwarzes Pulver: in H_2O violettschwarz; mit HCl violett; mit NaOH violett; in H_2SO_4 blau.
D.R.P. 131986 und 131987 (1898), VI. 1008 (M).

Verwendet man an Stelle von m-Phenylendiamin das Monoglycin:

$$NH_2\langle\quad\rangle NH-CH_2.COOH,$$

D.R.P. 205251, 206954 (1906), IX. 368 bis 371 (By.)

dann entstehen etwas leichter lösliche Produkte, die Wolle weniger anfärben.

Das Sambesischwarz V entsteht ebenfalls aus dem Reduktionsprodukt p-Nitranilin → Clevesäure, welches wie beim Columbiaschwarz halbdiazotiert und mit dem Zwischenprodukte aus S-Säure → p-Nitranilin (sauer gekuppelt) vereinigt wird, worauf man den Trisazofarbstoff noch mit Na_2S reduziert:

$$NH_2\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle-N_2-\langle\quad\rangle NH_2 \quad (SO_3H,\ OH\ NH_2,\ SO_3H)$$

Sambesischwarz V.

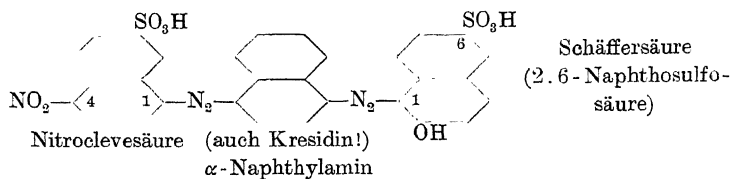
Während das Columbiaschwarz FF in erster Linie wegen seiner guten Schweißechtheit für Futterstoffe gebraucht wird, dient das Sambesischwarz V als wichtiger, ziemlich gut lichtechter und vorzüglich waschechter Entwicklungsfarbstoff. Mit β-Naphthol auf der Faser entwickelt, entsteht aus der unscheinbaren Blaunuance ein sattes Schwarz, das für Nähfäden viel gebraucht wird (Coats).

1.4-Naphthylendiaminfarbstoffe sind die auf S. 144 erwähnten Diaminogene und die aus Nitroclevesäure erhältlichen Sambesiblau- und Columbiablau-Marken, z. B.

SO_3H SO_3H

NO_2—4 1—N_2— —N_2—1 6 Schäffersäure (2.6-Naphthosulfosäure)

Nitroclevesäure (auch Kresidin!) OH

α-Naphthylamin

die am Schluß mit Na_2S reduziert werden.

D.R.P. 222931 und 222890 (1908), X. 885/887 (A); ferner die Verwendung von Aminohydrochinondimethyläther. D.R.P. 229303, X. 887 (A).

Verwendet man an Stelle der Schäffersäure γ-Säure, dann entsteht das Sambesiblauschwarz. Beide sind wichtige Entwicklerfarben und Konkurrenten der Diaminogene sowie des Diamin(blau)schwarz.

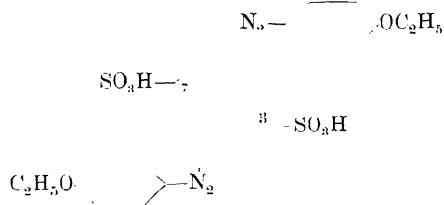
In die gleiche Klasse gehören eine Anzahl von 1.5-Naphthylendiaminfarbstoffe, welche teils Woll-, teils Baumwollfarbstoffe sind. Der am längsten bekannte Farbstoff ist das 1890 von *Hoffmann*, dem Erfinder des Naphtholblauschwarz, entdeckte Diamingoldgelb.

Das Diamingoldgelb hat ähnliche Eigenschaften wie das Chrysophenin und zeigt auch in bezug auf seine Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit mit diesem, indem es weder freie Hydroxyle noch Amidogruppen enthält. Es ist licht-, alkali- und säureecht und gegen Chlor recht beständig, übertrifft in dieser Beziehung das Chrysophenin. Seine Konstitution ist:

N_2— OC_2H_5

SO_3H—7

3 SO_3H

C_2H_5O —N_2

Orangegelbes Pulver: in H_2O kalt schw. l.; heiß l. orangegelb; mit HCl braune Fällung; mit NaOH orangegelbe Fällung; in H_2SO_4 violett.

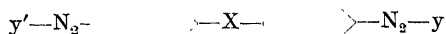
D.R.P. 61174 (1890). III. 483 (C). *Meyer, R.*: Ber. 27, 3358; 36, 2977; ferner D.R.P.-Anmeldung C 3641 (1891) III. 728 (C).

Das 1.5-Naphthylendiamin (resp. seine Sulfosäuren) sind auch mit vielen andern Kuppelungskomponenten vereinigt worden, so z. B. mit α-Naphthylamin (Naphthylenviolett und Diamincatechu)[1]), ferner mit Naphtholsulfosäuren und Naphthylaminderivaten. Es entstehen dabei rote, blaue und schwarze Farbstoffe, die aber keine besondere Bedeutung erlangt haben, da sie eigentlich mehr als Konkurrenzprodukte der Benzidinfarben anzusehen sind. Auch die sehr zahlreichen andern Naphthylendiaminfarbstoffe (nicht nur 1.5-Derivate), die von verschiedenen Firmen patentiert wurden, scheinen noch keine größere Verwendung gefunden zu haben (siehe *Friedländer*).

[1]) D.R.P. 62075 (1890), III. 726 (C).

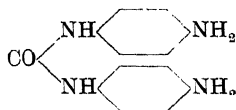
Anschließend an diese große Gruppe der substantiven Baumwollfarben seien noch einige p-p'-Diamidodiphenylaminfarbstoffe erwähnt, sowie einige Harnstoffe und Diamidodiphenylmethanderivate.

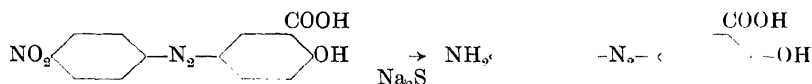
Es hat sich gezeigt, daß die Konfiguration

$$y'—N_2— \langle\ \rangle —X— \langle\ \rangle —N_2—y$$

in sehr vielen Fällen zu wertvollen Tetrazofarbstoffen führt.

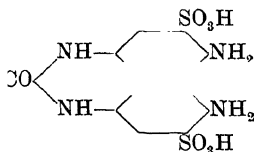
Wenn $X = CH_2$, CO, S ist, dann ziehen die Produkte schlecht oder gar nicht auf Baumwolle, die erhaltenen Diazofarbstoffe sind meist walkechte Wollfarben. In diese Gruppe gehören z. B. das Walkrot R von *Wülfling, Dahl & Co.*, erhalten aus p-p'-Diamidodiphenylmethan und R-Salz, sowie die walkechten Rot der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* aus p-p'-Diamidobenzophenon gekuppelt mit verschiedenen Azokomponenten (Anmeldung, ausgelegt 1920). Auch das Walkrot G (Thioanilin 2 < Schäffersäure) und das Anthracengelb C (viele gelbe Chromazofarbstoffe) gehören hierher.

Harnstoffderivate sind das Baumwollgelb G (*B. A. S. F.*) aus Diamido-diphenylharnstoff

$$CO\langle{NH\langle\ \rangle NH_2 \atop NH\langle\ \rangle NH_2}$$

und Salicylsäure. Man stellt dieses Produkt sehr einfach durch Kuppelung von p-Nitranilin mit Salicylsäure und Reduktion mit Schwefelnatrium dar

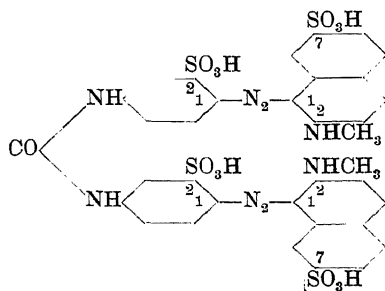
$$NO_2\langle\ \rangle—N_2—\langle\ \rangle{COOH \atop OH} \xrightarrow[Na_2S]{} NH_2\langle\ \rangle—N_2—\langle\ \rangle{COOH \atop OH}$$

Gelbes Pulver: in H_2O gelb; mit HCl braune Fällung; mit NaOH orange; in H_2SO_4 orangerot.
Müller, C. L.: D.R.P. 46737 (1888), II. 450 (B).

und vereinigt darauf zwei Moleküle des p-Phenylendiaminfarbstoffs zum Harnstoff durch Einwirkung von Phosgen. Man kann statt des p-Nitranilin natürlich auch das p-Amidoacetanilid verwenden und dieses nach den Angaben auf S. 161 Methode 1 in den gewünschten Farbstoff überführen. Das Benzolichtrubin (By.) entsteht durch Kombination der Diamidodiphenylharnstoff-Disulfosäure

$$CO\langle{NH—\langle\ \rangle{SO_3H \atop NH_2} \atop NH—\langle\ \rangle{NH_2 \atop SO_3H}}$$

D.R.P. 131513 und 129388 (1901), VI. 967 bis 968 (By.)

(erhalten aus p-Nitranilin-o-sulfosäure, Reduktion mit Na_2S und Kondensation mit $COCl_2$) und γ-Säure (sauer gekuppelt). Dieser Farbstoff hat ganz ähnliche Qualitäten wie die Guineaechtrot, Kitonrot und Echtsäureviolett aus p-Nitranilinsulfosäure mit γ-Säure (sauer gekuppelt; siehe die Zusammenstellung auf S. 125), zieht aber im Gegensatz dazu auf Baumwolle.

Wenn man in dem Benzolichtrubin die γ-Säure durch die Naphthylaminsulfosäure 2.7 oder die Methylnaphthylaminsulfosäure 2.7 ersetzt, dann entstehen gelbstichigere Produkte, die folgende Konstitution haben:

SO_3H
7
SO_3H
2
NH 1 —N_2— 1 2
$NHCH_3$
CO
SO_3H $NHCH_3$
2 2
NH 1 —N_2— 1
7
SO_3H

D.R.P. 238856 und 241227 (letzteres eine Modifikation) (1910), X. 882 (By.).

Sie färben Baumwolle in sehr lichtechten Tönen an und kommen wahrscheinlich unter dem Namen Benzolichtrubin und Scharlach in den Handel. Man stellt auch die gemischten Azoderivate dar, z. B. einmal gekuppelt mit γ-Säure (sauer) und darauf mit der Methylnaphthylaminsulfosäure.

Besonderes Interesse, vom theoretischen und praktischen Standpunkte aus, verdienen die Harnstoffe, welche durch das D.R.P. 216666 (IX. 372) geschützt sind. Diese Farbstoffe, deren Formel unten wiedergegeben ist, haben weder Hydroxyl- noch Amidogruppen und werden durch Kondensation der einfachen Monoazofarbstoffe mit Phosgen in wässeriger Lösung glatt erhalten. So ist z. B. das Benzolichtgelb RL, erhalten durch Kuppelung der Formaldehydsulfosäure des o-Anisidins mit Diazosulfanilsäure [1]) und darauf folgende Verseifung mit NaOH und Kondensation mit Phosgen, ein sehr schöner und kräftiger Baumwollfarbstoff, grünstichiger als Chrysophenin.

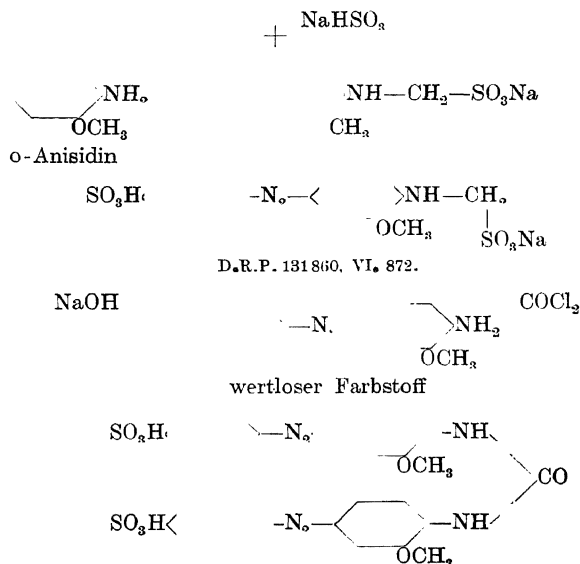
+ $NaHSO_3$

NH_2 — $NH—CH_2—SO_3Na$
OCH_3 — CH_3
o-Anisidin

SO_3H —N_2— $NH—CH_2$
OCH_3 SO_3Na

D.R.P. 131860. VI. 872.

NaOH —N. NH_2 $COCl_2$
OCH_3
wertloser Farbstoff

SO_3H —N_2— —NH
OCH_3 CO
SO_3H —N_2— —NH
OCH_3

Gelbbraunes Pulver: in H_2O orange gelb; mit HCl violett; mit NaOH orange; in H_2SO_4 tiefrot.
D.R.P. 216666 (1908), IX. 372 (By.).

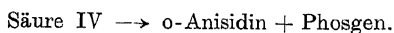
Altes Benzolichtgelb RL, grünstichiges reines Gelb, das mit konz. Salzsäure stahlblau wird. Durch Wasser wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt.

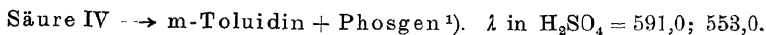
Durch Variation der Azokomponente erhält man Töne, die von Orange nach sehr reinem Grüngelb gehen. Es sind vorgeschlagen die *Freund*sche Säure (Naphthylamindisulfo-

[1]) Nimmt man m-Amidobenzoesäure, dann entsteht das Benzolichtgelb 4 GL (By.).

säure 1.3.6, die Metanilsäure, m-Amidobenzoesäure, Anisidinsulfosäure (2.4) und die Säure IV (Naphthylamindisulfosäure 2.4.8). Es ist nicht einmal nötig, in Orthostellung zur Azogruppe eine OCH_3-Gruppe zu haben, damit brauchbare Baumwollfarbstoffe entstehen, indem sogar die Kombination Naphthylamindisulfosäure 2.4.8 mit Naphthylamin, kondensiert mit Phosgen, einen schönen orangegelben Farbstoff ergibt (9. Beispiel). Statt des Anisidins kann man natürlich auch das Kresidin und das m-Toluidin (!) verwenden, das etwas rötere Farbstoffe gibt. Interessant, wenn auch vielleicht rein zufällig, ist es, daß z. B. das Benzolichtgelb RL mit konz. Salzsäure genau die gleiche stahlblaue Nuance ergibt, wie das Chrysophenin, was auf einen inneren Zusammenhang zwischen der Konstitution und der Färbeeigenschaft dieser beiden Baumwollfarbstoffe schließen läßt, die ja beide keine „Auxochrome" im Sinne *O. N. Witts* enthalten. Die Farbstoffe sind sehr lichtecht und übertreffen Chrysophenin.

Anmerkung. Es sind in der letzten Zeit verschiedene Farbstoffe im Handel, welche unter dem Namen Benzolichtgelb RL angeboten werden. Einer davon ist die Kombination:

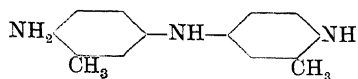
Säure IV ⟶ o-Anisidin + Phosgen.

Die Säure IV ist die Naphthylamindisulfosäure 2.4.8. Ein anderes Benzolichtgelb RL wurde von mir reduziert und erwies sich als die Kombination:

Säure IV ⟶ m-Toluidin + Phosgen [1]. λ in H_2SO_4 = 591,0; 553,0.

Sicher ist, daß die Bezeichnung des Colour-Index unrichtig ist. Neben der Säure IV (siehe oben) gibt auch die Amido-G-Säure, mit o-Anisidin kombiniert und darauf mit Phosgen zum Farbstoff kondensiert, durchaus brauchbare und kräftige Farbstoffe. Das Kresidin gibt Gelb, die mehr nach Orange gehen und sich ebenfalls durch gute Echtheit und Farbkraft auszeichnen (*Gallup*, loc. cit.).

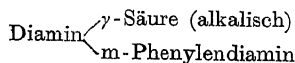
In bezug auf Farbstärke hat *Gallup* (loc. cit.) gefunden, daß das Chrysophenin (siehe dieses) auf Baumwolle bedeutend farbkräftiger als die Benzolichtgelb ist. Die Stärken verhalten sich ungefähr, auf ganz reine Substanz berechnet, wie 2:3 oder auch 2:5, je nach der Konzentration der „Flotte" und der Stärke der Färbung. Dagegen zeigt es sich, daß diese beiden Farbstoffe (es wurde Chrysophenin gegen die Kombination Naphthylamindisulfosäure 2.4.8 mit m-Toluidin und nachträglicher Behandlung mit Phosgen bei 80° verglichen), sich auf Wolle ungefähr wie 80:100 verhalten, weil hier beide Farbstoffe vollkommen ausziehen. Das Benzolichtgelb RL ist bedeutend billiger als Chrysophenin und, wie erwähnt, lichtechter.

Diamido-diphenylaminfarbstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie sehr dunkle (wenig schöne) und oft recht lichtechte Farbstoffe geben.

Das Diphenylechtschwarz (G) [2] (*C. Ries*, 1896), erhalten aus

NH_2–⟨ring, CH_3⟩–NH–⟨ring, CH_3⟩–NH

Diamido-di-Tolylamin,

hergestellt durch Oxydation (mittels Chromsäure) von p-Amido-2-Methylbenzol mit o-Toluidin. Dieser Farbstoff stellt den „gemischten" Disazofarbstoff

Diamin ⟨ γ-Säure (alkalisch) / m-Phenylendiamin

Schwarzes Pulver: in H_2O violettschwarz; mit HCl blauschwarz; mit NaOH schwarz; in H_2SO_4 dunkelblau.

dar.

Diphenylechtschwarz färbt ein hübsches Grauschwarz und hat eine beschränkte Bedeutung zum Graufärben von Vogelfedern.

---

[1] Siehe die Dissertation von *Gallup*, Zürich 1925. [2] D.R.P. 114634 (1899), VI. 1027 (G).

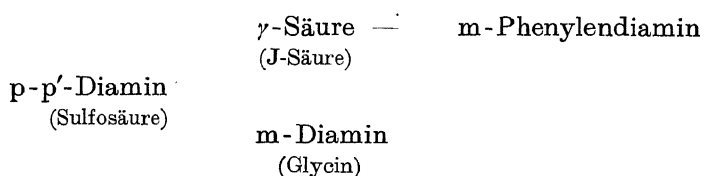
Größere Bedeutung haben Tris- (auch Tetrakisazo-) Farbstoffe des Diamidodiphenylamins erlangt, da sie bedeutend ausgiebiger sind und zudem die zuerst von *C. Ris* beobachtete Eigenschaft haben, sich durch Nachbehandlung mit Formaldehyd waschecht fixieren zu lassen. (Über diese Formaldehydbehandlung siehe auch bei den Benzidinfarben.)

Es sind sehr viele Varianten möglich, wobei in erster Linie darauf zu achten ist, daß Tetrakisazofarbstoffe aus 4-4′-Diamido-diphenylamin schwer löslich sind, weshalb man saure Gruppen in das Molekül einführt. Als saure Gruppen verwendet man z. B. die Sulfogruppe (Verwendung von Diamido-diphenylaminsulfosäure) oder die CH_2—COOH (Glycingruppe) (Verwendung des Monoglycins des m-Phenylendiamins).

Diese Produkte haben die allgemeine Formel:

γ-Säure — m-Phenylendiamin
(J-Säure)

p-p′-Diamin
(Sulfosäure)

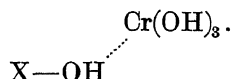
m-Diamin
(Glycin)

D.R.P.-Anmeldung F 33020 (1912), XI. 427 (By.).

Sie kommen unter dem Namen Plutoformschwarz (*Bayer*) und Formalechtschwarz [*Geigy* (1911)] in den Handel und dienen zum Färben von Nähfaden.

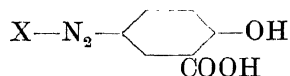
Beizen-Azofarbstoffe oder Chrom- (Kupfer-) Azofarbstoffe.

Beizenziehende Azofarbstoffe sind seit langem bekannt, aber sie haben in den letzten Jahren eine derartige Bedeutung auf dem Gebiete der Anilinfarben erlangt, daß der Versuch gemacht werden soll, einmal diese Gruppe einheitlich darzustellen. Es ist klar, daß ein solcher Versuch rein wissenschaftlich wenig befriedigen kann, weil viele dieser Verbindungen Chromazofarbstoffe, Monoazofarbstoffe, andere wieder Disazofarbstoffe, andere wieder gemischte Azofarben sind. Dagegen haben sie alle ohne Ausnahme eine Konfiguration, welche es dennoch erlaubt, sie unter gemeinsamen chemischen Gesichtspunkten zu betrachten.

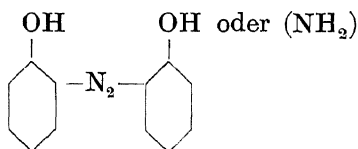
Mit zwei oder drei Ausnahmen finden wir in den Azofarbstoffen, welche mit Metallsalzen resp. Metalloxyden komplexe Verbindungen eingehen, eine oder mehrere Hydroxylgruppen, die infolge der Nähe einer andern Atomgruppierung befähigt sind, Lacke zu bilden. Wir nehmen mit *Werner* an, daß die Nebenvalenzen die Komplexbildung ermöglichen. Aus diesem Grunde schreiben wir ganz allgemein einen Chromlack schematisch wie folgt:

$$X—OH \cdots Cr(OH)_3 .$$

Azofarbstoffe, die mit Metalloxyden komplexe Verbindungen eingehen, zerfallen in zwei scharf getrennte Gruppen. Die einen, welche schon lange

bekannt sind, enthalten die Salicylgruppe, wir schreiben sie allgemein wie folgt:

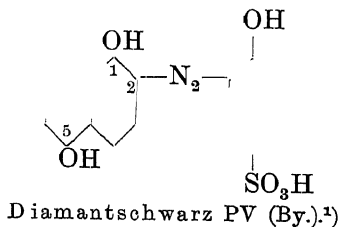
$$X{-}N_2{-}C_6H_3{<}^{OH}_{COOH}$$

Die andere Gruppe stellt die sogenannten Ortho-Oxyazofarbstoffe dar, Verbindungen, die erhalten werden, wenn Ortho-Amidophenole oder o-Amidonaphthole mit Naphtholen oder Aminen kombiniert werden. Die Körper haben also allgemein die Formel:

OH OH oder (NH_2)

$$C_6H_4{-}N_2{-}C_6H_4$$

Sie stellen bei weitem die größte Gruppe der Chromazofarbstoffe und sind heute in der Wollechtfärberei unentbehrlich geworden. Nicht alle Metalloxyde geben mit diesen Verbindungen beständige Komplexverbindungen. Diese Eigenschaft wird oft in der Weise benützt, daß man das Metalloxyd direkt mit dem Farbstoff mischt und den ganzen „Komplex“ auf die Wollfaser auffärbt. Chrom- und Kupfersalze sind besonders befähigt, solche Paarlinge mit Ortho-Oxyazofarbstoffen zu bilden, und in den letzten Jahren sind eine größere Anzahl derartiger Mischungen von Beize und Azofarbstoff in den Handel gebracht worden, die sich ganz genau wie einfache saure Farbstoffe färben lassen, ohne daß der Lack im Bade ausfallen würde. Diese Produkte sollen an ihrem Orte etwas näher besprochen werden.

Neben den genannten Azofarbstoffen des Salicylsäure- und des Ortho-Oxyazofarbstofftypus gibt es noch einige Azofarbstoffe, die etwas anders konstituiert sind. Sehr nahe verwandt mit den Ortho-Oxyazofarbstoffen sind die Oxyazofarbstoffe der Naphthalinreihe aus 1.5-Dioxynaphthalin, Farbstoffe, bei denen das die Beizenwirkung ermöglichende OH auch in Orthostellung, zur Azogruppe steht:

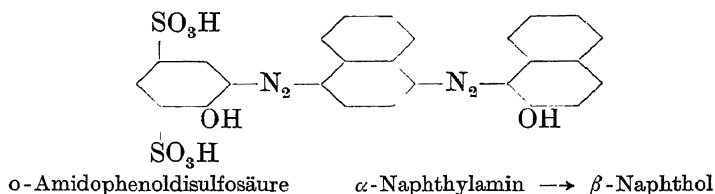
OH (1), $-N_2-$ (2), OH (5); OH, SO_3H

Diamantschwarz PV (By.).[1])

Wenn diese o-p-Azo-Chromfarben sich sehr enge an die gewöhnlichen o-Oxyazofarbstoffe anschließen und auch Chromlacke von hervorragender Echtheit liefern, so gibt es noch zwei Gruppen, die eine wesentlich

[1]) Siehe *Otto Fischer*, J. f. pr. Chemie N.F. 202, S. 13 [1916] und 203; S. 264 [1917], wo gezeigt wird, daß 1.5-Dioxynaphthalin. je nach dem Diazokörper, in ortho- oder para-Stellung zum OH kuppelt.

andere Konstitution aufweisen. Die eine dieser Abteilungen zeichnet sich dadurch aus, daß sie auch zwei Ortho-Hydroxyle besitzt, die aber nicht direkt benachbart sind. Ein derartiger Farbstoff ist z. B. das Eriochromblauschwarz G von *Geigy-Richard* folgender Konstitution:

SO_3H — N_2 — N_2 — OH OH SO_3H

o-Amidophenoldisulfosäure α-Naphthylamin → β-Naphthol

Wie aus dem Formelbilde hervorgeht, sind die beiden OH-Gruppen durch den Naphthalinkern getrennt. Trotzdem geben solche Azofarbstoffe auf der Wollfaser Lacke von ganz hervorragender Echtheit und werden für Spezialzwecke, hauptsächlich zum Nuancieren von Chromschwarzen, ziemlich viel verwendet. Dagegen bilden derartige abnorme Chromazofarbstoffe keine leichtlöslichen „Komplexe" [Neolanfarben (Ciba), Erganonfarben (*B. A. S. F.*)].

Es müssen hier auch die Pyrogallolderivate genannt werden: Azogalleïn (*Geigy-Schultz* Nr. 62) = p-Amidophenol → Pyrogallol.

Eine letzte Gruppe schließlich bildet die Gruppe der Chromotrope (siehe diese S. 125)', die sich von 1.8-Dioxynaphthalin und seinen Sulfosäuren ableiten. Sie geben, auch wenn sie nicht, wie im Echtbeizenblau (siehe dieses S. 176), aus einem o-Amidophenol oder Naphthol hergestellt sind, mit Chromsäure Lacke, die aber sicher nicht einfache Komplexsalze sind, sondern dadurch entstehen, daß der Azofarbstoff tiefgehend verändert wird. Man braucht auch viel mehr Chromsäure zum Entwickeln dieser Farbstoffe, und sie sind niemals pottingecht, ja sogar nicht einmal einwandfrei walkecht. Die Wolle wird zudem durch die starke Oxydationswirkung der Chromate geschädigt, so daß diese Chromotrope aus dem Handel verschwunden sind.

Noch ungünstigere Resultate ergeben die Farbstoffe, die z. B. aus Naphthylaminsulfosäuren (1.4 und auch 1.5) einerseits und aus den Naphtholsulfosäuren 1.4 und 1.5 anderseits gewonnen werden:

Azorubin (C):

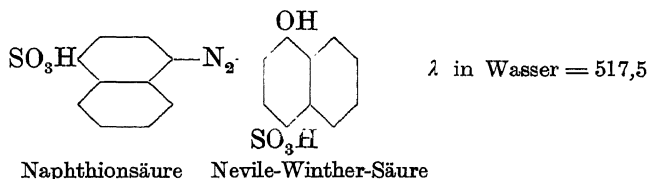
Braunes Pulver: in H_2O fuchsinrot; mit HCl dunkelrot; mit NaOH etwas gelber; in H_2SO_4 violett.

D.R.P. 26012 (1883), I. 391.

OH

SO_3H — N_2 — λ in Wasser = 517,5

SO_3H

Naphthionsäure Nevile-Winther-Säure

Chromierung: D.R.P. 66888 (1892), III. 791 (J).

Auch die 1.5-Derivate verhalten sich gleich.

Diese Farbstoffe färben sauer auf Wolle lebhafte rote Töne, die unter dem Namen Azorubine ziemliche Verwendung finden. Sie sind billig und recht lichtecht. Mit Chromaten gekocht, gehen diese Färbungen in brauchbare Blau über, die aber nicht lichtecht und noch viel weniger pottingecht sind. Oft werden diese minderwertigen Marken an Stelle der teureren, aber viel echteren wirklichen Chromblau angeboten. Die Beizenfarbstoffe, welche mit Chrom oder Kupfer echte Lacke bilden, sind befähigt, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit diesen Metalloxyden meist gut krystallisierte Komplexverbindungen zu bilden. Derartige lösliche Lacke werden von der *Gesellschaft für chemische Industrie* (Basel) in großer Anzahl unter dem Namen Neolanfarben (Ciba) auf den Markt gebracht. Ihr Vorteil besteht darin, daß der Färber sofort die richtige Nuance erhält und nicht erst beim Nachchromieren oder Nachkupfern sieht, ob die gewünschte Nuance erhalten wurde. Allerdings spielt dies bei der heutigen Art der Apparatenfärberei keine große Rolle. Auf zinnbeschwerte Seide ziehen diese Komplexe schlecht, ferner brauchen sie etwas mehr Säure, um glatt auszuziehen. Die Kupferlacke[1]) haben sich nicht bewährt.

Es sollen zuerst die Salicylsäureazofarbstoffe besprochen werden, die, wie erwähnt, die ersten Vertreter dieser Klasse von Azoprodukten sind.

Gelbe Marken sind die Alizaringelb, die zuerst von *Nietzki* beschrieben wurden.

Das Metanitranilin gibt, mit Salicylsäure gekuppelt, einen gelben, ziemlich leicht löslichen Farbstoff, der unter der Marke GG in den Handel kommt. Dieses ist heute das wichtigste billige Druckgelb für Baumwolle. Höheren Anforderungen genügt aber nur der Kreuzbeerenfarbstoff, dessen Zinnlack, auch heute, weder an Schönheit noch an Echtheit erreicht wird. Für Wollfärberei ist es vorteilhafter, statt der Salicylsäure die o-Kresotinsäure zu verwenden, welche gegen 30% stärkere Färbungen gegenüber der Salicylsäure ergibt. Für die Druckerei ist es unumgänglich, den fertigen Farbstoff zu filtrieren und ihn kochend bis zur deutlichen mineralsauren Reaktion auszufällen, ansonst er keinen ausgiebigen Druckteig gibt. Das Paranitranilin gibt mit der Salicylsäure oder deren Homologen braunorange Töne, die als Chromphosphin Bedeutung haben. Sie sind aber nicht pottingecht und werden in dieser Beziehung übertroffen von dem Eriochromphosphin von *Geigy-Richard*, das statt des p-Nitranilins die p-Nitranilin-o-Sulfosäure enthält. Es macht sich auch hier die Lichtechtheit erhöhende orthoständige Sulfogruppe bemerkbar. Die Marke R ist dargestellt aus Salicylsäure, die Marke RR aus m-Kresotinsäure. Während die m-Kresotinsäure in sodaalkalischer Lösung glatt kuppelt, ist man genötigt, die Salicylsäure mit dem milder wirkenden MgO zur Reaktion zu bringen.

Gegenüber den Nitranilinfarbstoffen zeichnet sich das Echtbeizen-

[1]) Kupferlacke = Lanasolfarben.

gelb der *B. A. S. F.* durch größere Echtheit aus. Es entsteht aus dem technischen Gemisch, das man erhält, wenn man das β-Naphthylamin einmal sulfuriert. Man bekommt eine Mischung von 2.5- und 2.8-Naphthylaminsulfosäure. Besser ist es aber, die reine 2.8-Säure zu verwenden, die etwas schönere und echtere Töne ergibt. Die Nuance ist identisch mit jener des *Nietzki*schen Alizaringelbes.

Durch Variation der Azokomponente entstehen verschiedene gelbstichigere Marken, die eine ganze Skala der Marken G bis 6 G bilden. Sie entstehen, wenn man statt des m-Nitranilins das o-Anisidin (4 G), dann das p-Amidoacetanilid (4 G F) und schließlich das p-Phenetidin verwendet (Marke 5 G). Da diese Produkte wenig energisch kuppeln, so muß man sehr kalt in Gegenwart von Natronlauge kombinieren.

Die o-Oxyazofarbstoffe geben je nach der Wahl der Komponenten alle gewünschten Farbtöne. Leider sind alle recht unrein, und es ist bis heute ein ungelöstes Problem, die Lebhaftigkeit der Triphenylmethanfarbstoffe mit der hervorragenden Echtheit vieler Chrom-Azofarbstoffe zu vereinigen.

Nähere Angaben findet man in der folgenden Zusammenstellung, die ohne Rücksicht auf den Chemismus lediglich nach färberischen Gesichtspunkten gewählt wurde.

Einige Chrom-Azofarbstoffe.

Oxy-Carbonsäurefarbstoffe aus Salicylsäure (o-Kresotinsäure; m-Kresotinsäure).

Gelbe Kombinationen.

m-Nitranilin ⟶ Salicylsäure } Alizaringelb 2G (*Nietzki*)

Gelbe in H_2O unlösliche Paste: in Alkohol gelb; mit HCl orangegelb; mit NaOH orangegelb; in H_2SO_4 orange.
D.R.P. 44170 (1887) II. 323 (M)

m-Nitranilin → o-Kresotinsäure } Eriochromgelb G (G) usw.

D.R.P. 46203 (1888), II. 324 (M).

p-Nitranilin → Salicylsäure } Alizaringelb R (M)

Braune Paste: in H_2O unlösl.; in Alkohol rötlichgelb; mit NaOH blutrot; in H_2SO_4 orangegelb.
D.R.P. 46203.

p-Nitranilinsulfosäure ⟶ o-Kresotinsäure } Eriochromphosphin R (G)

Oranges Pulver: in H_2O orangegelb; mit HCl heller; mit NaOH blaurot; in H_2SO_4 gelborange.
D.R.P. 226242 (1909), X. 836 (G).

p-Nitranilinsulfosäure m-Kresotinsäure } Eriochromphosphin 2R (G)

o-Anisidin Salicylsäure (o-Kresotinsäure) } Alizaringelb 4G

Bräunlich-gelbes Pulver: in H_2O orangegelb; mit HCl braune Fällung; mit NaOH orange; in H_2SO_4 gelb-braun.
D.R.P. 84772 (1895), IV. 790 (A).

p-Phenetidin ⟶ Salicylsäure (laugenalkalisch bei — 5° kuppeln) } Alizaringelb 5G (M)

Grünlich-gelbes Pulver: in H_2O heiß, gelbbraun; mit HCl gelbe Fällung; mit NaOH orange; in H_2SO_4 orange-braun.

p-Amidoacetanilid Salicylsäure } Alizaringelb 6GF

β-Naphthylaminsulfosäure 2.8 ⟶ Salicylsäure } Echt Beizengelb

Gelbes Pulver: in H_2O gelbrot; mit HCl graue Fällung; mit NaOH orangerote Fällung; in H_2SO_4 orangerot.

β-Naphthylaminsulfosäure 2.5 + 2.8 ⟶ o-Kresotinsäure } Eriochromgelb S

D.R.P.-Anmeldung D. 4787 (1891), III. 649 (*Dahl*).

Thioanilin 2 × Salicylsäure } Anthracengelb C (C) (By) usw.

Braungelbe Paste oder Pulver: in H_2O hellgelbbraun; mit HCl mißfarbige Fällung; mit NaOH gelbrote Fällung; in H_2SO_4 dunkelrotviolett.

Thioanilin m.m'-disulfosäure ⟶ 2 × Salicylsäure } Beizengelb (G) Wichtig!

Rötere Gelb m. o. Kresotinsäure.
D.R.P. 271445 (1913), XI. 395 (G).

2.2'-Benzidin-m.m'-disulfosäure ⟶ 2 × Salicylsäure } Chromocitronin R (DH) Calicoflavin R

Gelbbraunes Pulver: in H_2O gelbbraun; mit HCl braune Fällung; mit NaOH orangebraun; in H_2SO_4 gelbbraun.
$\lambda = 492{,}0$ in H_2SO_4. D.R.P.-Anmeldung F. 35040 (1912), XI. 395 (DH).

Azosalicylsäure (*C. Mettler*) } Eriochromflavin A (G)

Gelbes Pulver: in H_2O gelb; mit HCl gelb-weiße Fällung; mit NaOH orange; in H_2SO_4 orange.
D.R.P. 278613 (1913), XII. 323 (G).
Ausführliche Angaben *Fierz*: G. O. d. F., 2. Aufl., 151.

Braune Kombinationen.

Nitroamidophenol m-Amidophenylglycin } Chrombraun

D.R.P. 127419 (1898), VI. 907 (M).

Pikraminsäure Naphtholsulfosäure 1.5 } Chrombraun

Pikraminsäure ⟶ m-Phenylendiaminsulfosäure } Anthracenbraun (By)

D.R.P. 124791 (1898), VI. 906 (M).

Pikraminsäure ⟶ m-Amidophenylglycin } Anthracenbraun XR

Pikraminsäure ⟶ Chlor-m-Phenylendiamin } Metachrombraun (A)

Braune Paste: in H_2O heiß, orange-rot; mit HCl schwärzlich-braune Fällung; mit NaOH violett-braune Fällung; in H_2SO_4 bläulich-rot.
D.R.P. 118013 (1900), VI. 917 (A).

Nitroamidophenol ⟶ m-Phenylendiaminsulfosäure } Chrombraun R billig und schön aber wenig echt.

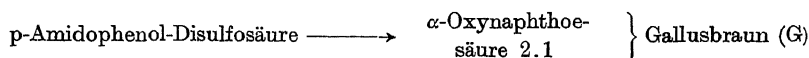
Schokoladebraunes Pulver: in H_2O orange-braun; mit HCl bläulich-rote Fällung; mit NaOH unverändert; in H_2SO_4 rotbraun.
D.R.P. 127419 (1898), VI. 907 (M).

p-Amidophenolsulfosäure Chlormetaphenylendiamin } Chrombraun B (K)

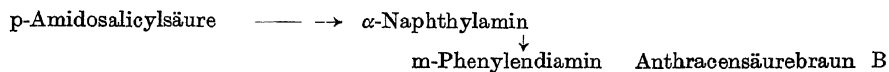
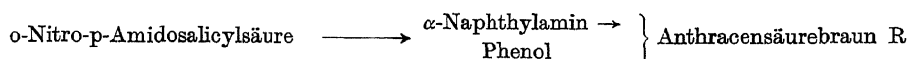
Pikraminsäure Glycin des m-Toluylendiamin } Chrombraun RB

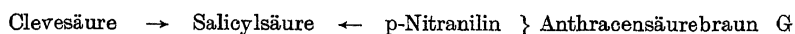
p-Amidophenol ⟶ Pyrogallol } Azochromin (G)

Dunkelbraune Paste: in H_2O heiß, dunkelgelb; mit konz. HCl rot; mit NaOH braun; in H_2SO_4 braun.
D.R.P. 81109 (1893), IV. 797 (G).

p-Amidophenol-Disulfosäure ⟶ α-Oxynaphthoesäure 2.1 } Gallusbraun (G)

D.R.P. 65236 und 71368 (1891), III. 56 u. 57 (G); *Sandmeyer*.

o-Nitro-p-Amidosalicylsäure ⟶ α-Naphthylamin → Phenol } Anthracensäurebraun R

p-Amidosalicylsäure ⟶ α-Naphthylamin
↓
m-Phenylendiamin Anthracensäurebraun B
↑
p-Amidosalicylsäure → α-Naphthylamin

Schwarz-braunes Pulver: in H_2O braun; mit HCl violett; mit NaOH unverändert; in H_2SO_4 grau-violett, dann Fällung.

Clevesäure → Salicylsäure ← p-Nitranilin } Anthracensäurebraun G

Graues Pulver: in H_2O rötlich-braun; mit HCl braune Fällung; mit NaOH rötlich-gelb; in H_2SO_4 blau-grün.

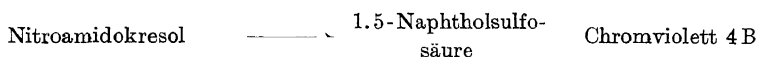
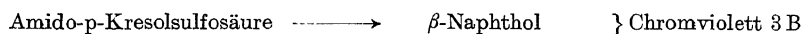
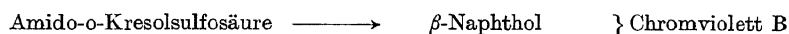
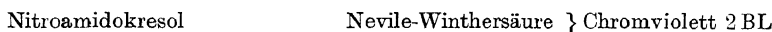
Violette Kombinationen.

Amido-o-Kresolsulfosäure ⟶ β-Naphthol } Chromviolett B

Amido-p-Kresolsulfosäure ⟶ β-Naphthol } Chromviolett 3 B

Nitroamidokresol ⟶ 1.5-Naphtholsulfosäure Chromviolett 4 B

fallen unter D.R.P. 78409 (1893). IV. 785.

Nitroamidokresol Nevile-Winthersäure } Chromviolett 2 BL

alle mit Cu-Salzen viel röter; walkecht.

Fallen unter D.R.P. 78409 (1893), IV. 785.

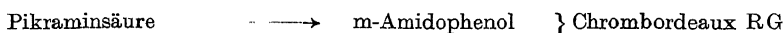
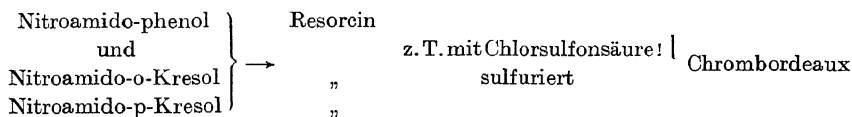
Bordeaux und rote Kombinationen.

Amido-o-Kresolsulfosäure ⟶ Resorcin } Chrombordeaux B

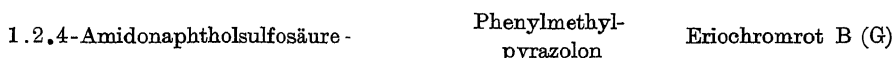
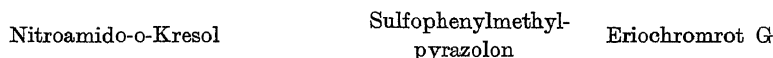
D.R.P. 78409 (1893), IV. 785 (Dr. *E. Erdmann*).

Amido-p-Kresolsulfosäure Resorcin } Chrombordeaux 2 B

Nitroamido-phenol und Nitroamido-o-Kresol Nitroamido-p-Kresol } → Resorcin „ „ z. T. mit Chlorsulfonsäure! sulfuriert } Chrombordeaux

Pikraminsäure ⟶ m-Amidophenol } Chrombordeaux RG

D.R.P. 169579 (1903), VIII. 579 (*H. Denis*).

Nitroamido-o-Kresol Sulfophenylmethylpyrazolon Eriochromrot G

1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure - Phenylmethylpyrazolon Eriochromrot B (G)

Braunrotes Pulver: in H_2O heiß gelbrot; mit HCl leuchtend scharlachrote Fällung; mit NaOH orangegelbe Lösung; in H_2SO_4 fuchsinrot.

D.R.P. 165743 (1904), VIII. 663 (G).

Benzidin	2	Salicylsäure / γ-Säure, sauer	Diaminechtrot F (C) Walkecht. Teppichfarbstoff

Braunrotes Pulver: in Wasser rot löslich; in Alkohol rot; mit HCl braunvioletter Nd.; mit NaOH löslicher rotbrauner Nd.; konz. H_2SO_4 blauviolett.
D.R.P. 57857 (1889), V. 955 (C).

Blaue Kombinationen.

o-Amidophenolsulfosäure	⟶	Chromotropsäure	} Anthracenchromblau ER
Acetyldiamidophenolsulfosäure	⟶	β-Naphthol	} Anthracenchromblau R
Acetyldiamidophenol	⟶	1.4.8-Amido-naphtholsulfosäure (S-Säure)	Anthracenchromblau G
Diazokörper (N_2, SO_3H)		β-Naphthol	Palatinchromschwarz 6 B Eriochromblauschwarz R (mit Kupfer violettrot)

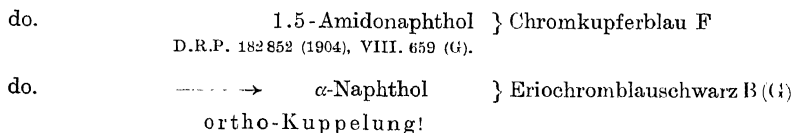
D.R.P. 156440 (1903), VIII. 656 (B).

Dunkelbraunes Pulver: in Wasser violett löslich; in Alkohol bläulichrot; mit HCl brauner Nd.; mit NaOH bordeauxrote Lösung; konz. H_2SO_4 blau; mit H_2O roter Nd.
Diazotierung: D.R.P. 171024 (1904), VIII. 640 (G); D.R.P. 177925 (1906), VIII. 671 (G).

do.		1.5-Amidonaphthol	} Chromkupferblau F

D.R.P. 182852 (1904), VIII. 659 (G).

do.	⟶	α-Naphthol	} Eriochromblauschwarz B (G)

ortho-Kuppelung!

Bläulich-schwarzes Pulver: in H_2O heiß schwarzviolett löslich; in Alkohol kirschrot; mit HCl rotbraunerbraunschwarzer Nd.; mit NaOH tiefblaue Lösung; konz. H_2SO_4 dunkelblaue Lösung; mit H_2O violettschwarzer Nd.
D.R.P. 181326 (1904), VIII. 666 (G).

Nitroamido-p-Kresol	Chromotropsäure	} Chromblau G S
Chlor-acetylamidophenol	β-Naphthol	} Echtbeizenblau (C)

Grüne Kombinationen.

Pikraminsäure	⟶	1.5-Naphthylamin-sulfosäure	} Chromolive X

D.R.P. 142153 (1902), VII. 387 (*Dahl*).

primäre Disazofarbstoffe	o-Chloranilin oder m-Nitranilin →(1)	H-Säure oder S-Säure oder K-Säure	←(2) Nitroamidophenole	Chromgrün (A)[1] Naphtholblauschwarz Typus s. S. 137
	Nitroamido-o-Kresol	H-Säure oder S-Säure oder K-Säure		Chromgrün L L = (löslich?)

[1]) D.R.P. 110619 und 110711 (1897), V. 527/528 (A) (K).

Nitroamidophenol ⟶ H-Säure } Chromgrün H (?)

alle diese Chromgrün sind stumpf und wenig lichtecht.

Disazofarbstoffe.

Sulfanilsäure → m-Amido-p-Kresol } ⟶ β-Naphthol { Eriochrom-Verdon A; λ in Wasser = 500,0

Bronzeglänzendes schwarzes Pulver: in H_2O violett; in Alkohol etwas blaurot löslich; mit HCl bordeaux; mit NaOH blaugrün; konz. H_2SO_4 grün; mit H_2O braunroter Nd.

p-Chlor-m-Anilinsulfosäure → m-Amido-p-Kresol } ⟶ β-Naphthol { Eriochrom-Verdon S *B. Richard*

nicht kalkempfindlich; beide sehr lichtecht!

Ausgezeichnete Abendfarbe! Siehe die Anmerkung unter Aryl-Fuchsin, S. 263.

D.R.P. 201377 (1907), IX. 351 (G) und D.R.P. 224024 (1909), X. 844 (G).

Schweizer und italienisches „Feldgrün":

p-Amidosalicylsäure ⟶ α-Naphthylamin → 1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure } Diamantgrün B (By)

D.R.P. 51504 (1889), II. 325 (By).

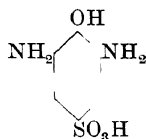
Schwarze Kombinationen.

o-Amidophenol-p-sulfosäure ⟶ 1.5-Dioxynaphthalin } Diamantschwarz PV (By)

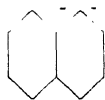
Dunkelbraunes Pulver: in H_2O kirschrot; mit HCl violetter; mit NaOH röter; konz. H_2SO_4 schmutzig braunviolett; mit H_2O himbeerrot.

D.R.P. 157786 (1902), VII. 411 (By).

Echtestes und schönstes Schwarz!

Das Diamantschwarz PV ist in bezug auf Wasserkochechtheit unerreicht und übertrifft Eriochromschwarz A und T in dieser Richtung. Die Effektfäden bleiben vollständig weiß. Das Stärkeverhältnis ist ca. Diamantschwarz PV = 10. Eriochromschwarz T = 7. Braucht mehr Chrom als Eriochromschwarz T.

2 × β-Naphthol Säurealizarinschwarz SE (M)

Die SN-Marke enthält z. T. Schäffersäure und ist leichter löslich, aber weniger echt!

D.R.P. 147880 (1900), VII. 392 (M).

β-Naphthol Eriochromschwarz A (G)

Bräunlichschwarzes Pulver: in H_2O dunkelblau; mit HCl rotbrauner Nd.; mit NaOH kirschrote Lösung; konz. H_2SO_4 dunkelviolettblau; mit H_2O brauner Nd.

do. α-Naphthol (ortho-Kupplung) } Eriochromschwarz T (G)

Mit Kupfer violett (purple). Bedeutendstes Chromschwarz! Blutet leicht gelb ab.

Bräunlichschwarzes Pulver: in H_2O heiß rotbraun; mit HCl i. Ü. violettbrauner Nd.; mit NaOH erst tiefblau, dann rot; konz. H_2SO_4 schwärzlichblau; mit H_2O brauner Nd.

D.R.P. 169683 (1904), VIII. 673 (G).

Biebricher Typus.

Pikraminsäure-Clevesäure ⟶ β-Naphthol } Granitschwarz (*B. A. S. F.*)

ist explosiv!

D.R.P. 113241 (1896), V. 526 (A).

o-Amidophenoldisulfosäure ⟶ α-Naphthylamin → β-Naphthol — Eriochromblauschwarz G

p-Amidosalicylsäure ⟶ α-Naphthylamin → Naphtholsulfosäure 1.5 } Diamantschwarz F

Braunschwarzes Pulver: in H_2O blauviolett; in Alkohol blauviolett; mit HCl violetter Nd.; mit NaOH blau; konz. H_2SO_4 grün.

D.R.P. 51504 (1889), II. 325 (By).

Das Diamantschwarz F ist gut walkecht, sehr gut lichtecht und eines der wichtigsten Chromschwarz, schön und billig. Die 1. Kuppelung p-Amidosalicylsäure[1]) (aus Nitro-Salicylsäure) mit α-Naphthylamin dauert, je nach dem Verfahren, 1 bis 6 Tage (!). Kufen von 20 bis 40 Kubikmeter.

p-Amidosalicylsäure ⟶ α-Naphthylamin → Clevesäure } Anthracensäureschwarz SW (C)

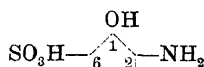
Die SN-Marke enthält z. T. Schäffersäure.

Blauschwarzes Pulver: in H_2O violett; mit HCl violetter Nd.; mit NaOH blauviolett; konz. H_2SO_4 grün.

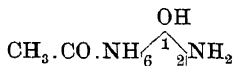
Nitro-o-Amidophenol-disulfosäure — α-Naphthylamin → 1.8.4-Dioxynaphthalinsulfosäure } Palatinchromschwarz P

1. Kuppelung bei 80°!
2. Diazotierung bei 35°!

Anthranilsäure (sauer) J-Säure ← Nitroamidophenol alkalisch } Diamantschwarz PG

Sehr echtes und schönes Schwarz.

OH (1), SO_3H (6), NH_2 (2), NH.CO.CH_3 — β-Naphthol (Schäffersäure) — Schönstes Diamantschwarz (C)

CO.CH_3: D.R.P. 177622 (1903), VIII. 590 (C).
D.R.P. 149106 (1903), VII. 385 (C).

Siehe auch das schöne Schwarz:

OH (1), CH_3.CO.NH (6), NH_2 (2), SO_3H (4) — β-Naphthol

D.R.P. 167257 (1903), VIII. 588 (C).

Disazofarbstoffe aus Diaminen vom Typus des Benzidins.

Das Benzidin

-NH_2

Smp. 122°

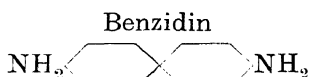
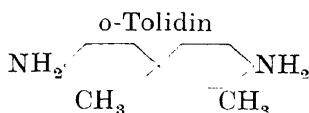
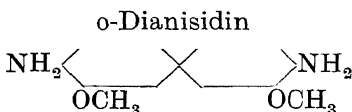
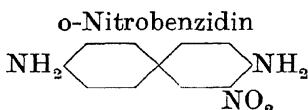
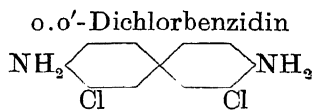
[1]) Man stellt die Amidosalicylsäure auch aus Phenyl-Azosalicylsäure dar durch Reduktion mit Zn-Staub.

und seine Homologen eignen sich in hervorragendem Maße zur Darstellung von Baumwoll- und Wollfarbstoffen. Je nach der Konstitution entstehen Produkte, welche sich mehr für das eine oder das andere Material eignen. Viele Benzidinfarben dienen aber auch zum Färben von fast allen denkbaren Waren, wie Textilprodukten, Holz, Leder, Papier u. a. m.

Der erste Benzidinfarbstoff war der von *Böttiger* 1884 erfundene Disazofarbstoff aus tetrazotiertem Benzidin und Naphthionsäure (1.4-Naphthylaminsulfosäure), ein Farbstoff, der sich wegen der leichten Anwendbarkeit und schönen Nuance noch immer, trotz sonstiger Unechtheit, einer sehr großen Beliebtheit erfreut. Er wird unter dem Namen Congorot[1]) (Baumwollrot, Dianilrot. Direktrot usw.) in erstaunlichen Mengen verbraucht, da er, wie viele Benzidinderivate, Baumwolle aus salzhaltigem Bade ohne Beize anfärbt.

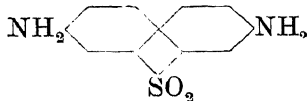
Mit der Erfindung des Congorot beginnt eine neue Phase in der Färberei, da die Benzidinfarbstoffe es auch dem Unerfahrenen ermöglichen, Baumwolle befriedigend und in manchen Fällen echt zu färben, weshalb die alten kleinen Färbereien, die meist von „Routiniers" schlecht und recht geführt wurden, verschwanden, um modernen Fabrikbetrieben Platz zu machen.

Infolge intensiver Arbeit ist es gelungen, die Benzidinfarben so zu variieren, daß fast jeder Wunsch des Färbers erfüllt wurde, wenn schon gesagt werden muß, daß nur wenige Benzidinfarben wirklich ausgezeichnete Echtheiten aufweisen. Die im vorhergegangenen Kapitel beschriebenen substantiven Azofarbstoffe machen den Benzidinfarben mehr und mehr Konkurrenz, da sie bedeutend bessere Eigenschaften aufweisen.

Eigenschaften und Besonderheiten der Benzidinbasen. Zur Herstellung von Baumwollfarben kommen folgende Basen in Betracht:

[1]) D.R.P. 28753 (1884), I. 470 (A).

m.m'-Benzidinsulfon- und dessen o-Sulfosäuren

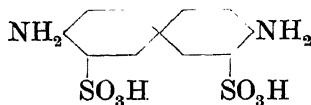
NH_2 ... NH_2

SO_2

Smp. über 350°

D.R.P. 27954 (1883), I. 495 (By).

o.o'-Benzidindisulfosäure

NH_2 ... NH_2

SO_3H SO_3H

verkohlt beim Erhitzen

Es ist nun sehr überraschend, daß im Gegensatz zum Benzidinsulfon welches m.m' substituiert ist, alle andern Metasubstitutionsprodukte des Benzidins keine substantiven Baumwollfarben geben, z. B. das m-Tolidin, die 2.2'-Benzidindisulfosäure und das 2.2'-Dichlorbenzidin:

m-Tolidin

NH_2 ... NH_2

H_3C CH_3

Smp. 109°.

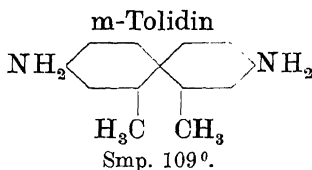
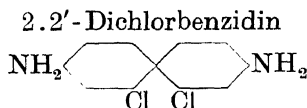
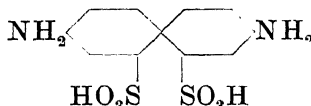
2.2'-Benzidindisulfosäure

NH_2 ... NH_2

HO_3S SO_3H

2.2'-Dichlorbenzidin

NH_2 ... NH_2

Cl Cl

Smp. 163°.

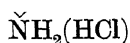
D.R.P. 196989 (1907), IX. 313 (By).

Dagegen fabriziert man aus diesen Diamidobasen eine ganze Reihe wichtiger walkechter Wollfarbstoffe, wie z. B. die schönen Walkfarben der *A.G.F.A.*, sowie einige Polarfarben von *Richard-Geigy.*

Tetrazotierung. Alle „Benzidine" tetrazotieren sich sehr leicht bei ca. 10° C in Gegenwart eines sehr geringen Mineralsäureüberschusses. Ist die Base in Säure sehr schwer löslich (2.2'-Benzidindisulfosäure z. B.), dann tetrazotiert man „indirekt", d. h. das neutrale Natronsalz der Amidosulfosäure gemischt mit der berechneten Menge Natriumnitrit, wird rasch angesäuert, oder besser, man gießt das Nitrit + Natronsalz der Amidosulfosäure in die nötige Menge Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure).

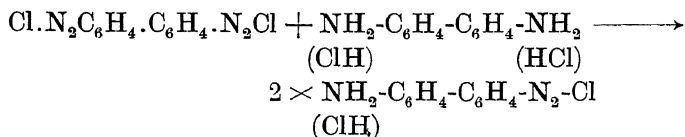
Beide Amidogruppen verwandeln sich gleichzeitig in die Diazoniumgruppe, so daß es nicht möglich ist, direkt ein „halbdiazotiertes")[1]) Benzidin zu erhalten. Dagegen kann man den Körper

$N_2.Cl$

$NH_2(HCl)$

[1]) Siehe dagegen unter Columbiaschwarz FF, S. 164.

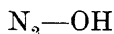
erhalten, wenn man ein Gemisch von Tetrazobenzidin und salzsaurem Benzidin einige Tage stehen läßt:

$$\underset{}{Cl.N_2C_6H_4.C_6H_4.N_2Cl} + \underset{(ClH)\qquad\qquad(HCl)}{NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2} \longrightarrow$$

$$2 \times \underset{(ClH)}{NH_2}\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}N_2\text{-}Cl$$

Diese Methode hat keinen technischen Wert.

Während das Benzidin sich sofort in eine Tetrazoverbindung verwandelt, wenn sein schwefelsaures oder salzsaures Salz mit freier salpetriger Säure behandelt wird, so verhalten sich im Gegensatz hierzu die entstandenen Diazoniumgruppen verschieden. Während eine davon recht energisch kuppelt, ist die zweite (wenn die andere als Azoprodukt vorliegt), wie man sich ausdrückt, träge; d. h. nur langsam, oft erst im Laufe *mehrerer Tage* verbindet sie sich mit einer weiteren Kuppelungskomponente. Ganz *einfach* liegen die Verhältnisse überhaupt nicht, weil nicht nur die Reaktionsverhältnisse der beiden Diazoniumgruppen in Betracht kommen, sondern auch die Art der Kuppelungskomponente eine große Rolle spielt. Wenn das erste Produkt, meist *Zwischenprodukt* geheißen

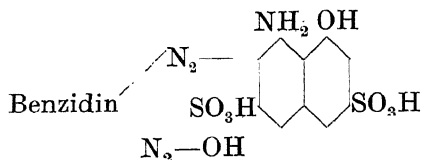
$$N_2\text{—}X$$

$$N_2\text{—}OH$$

schwer löslich ist und die Komponente X (z. B. Naphthionsäure, Salicylsäure usw.) schwierig kuppelt, dann *fällt die Zwischenverbindung quantitativ aus.* Ist X dagegen sehr leicht kuppelnd (z. B. Resorcin, R-Salz usw.), dann entsteht meist neben dem Zwischenprodukte der Disazofarbstoff. Man kann aber durch Auswahl der Bedingungen in manchen Fällen die Bildung des Disazofarbstoffes zurückdrängen, indem man in Gegenwart von *Bicarbonat* oder *Natriumacetat* und *Essigsäure* arbeitet.

Kuppelungsenergie. Die eine der beiden Diazoniumgruppen kuppelt energisch, d. h. in sodaalkalischer Lösung in Gegenwart von Bicarbonat entsteht innerhalb $^3/_4$ Stunden bei 12^0 mit Salicylsäure die Zwischenverbindung[1]). Auch Amido-R-Säure (Naphthylamindisulfosäure 2.3.6) verhält sich in essigsaurer Lösung ähnlich. (Diese Zwischenverbindung ist so viscos, daß es auch im Großen am Schlusse unmöglich ist, weiter zu rühren.) H-Säure kuppelt in alkalischer Lösung sehr rasch, so daß es nicht möglich ist, eine vollkommen einheitliche Zwischenverbindung zu erhalten, dagegen entsteht in mineralsaurer Lösung, unter ganz bestimmten Bedingungen die wichtige Zwischenverbindung:

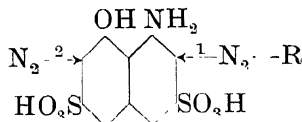
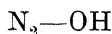
---

1) Genaue Versuchsbedingungen siehe *Fierz*: G.O.d.F., 2.Aufl., S. 126ff.

$$\text{Benzidin}\begin{matrix}\diagup N_2 - \\ \diagdown \\ N_2-OH\end{matrix}\quad \text{(H-Säure: } NH_2,\ OH,\ SO_3H,\ SO_3H)$$

Hier genüge es zu sagen, daß die H-Säure zur Ausführung dieser Kuppelung (in o-Stellung zur NH_2-Gruppe) sehr fein verteilt und die Reaktion immer deutlich, wenn auch schwach mineralsauer sein muß. Als Reagens dient mit Congorot (s. d.) gefärbtes Filterpapier. Details: G. O. d. F., II. Aufl., S. 132 ff.

Auch Naphtholsulfosäuren und viele andere Komponenten lassen sich mit Tetrazobenzidin zur Zwischenverbindung kombinieren. Neben den einfachen Aminen und Phenolen der Benzol- und Naphthalinreihe gelingt es auch, kompliziertere Gruppen einmal einzuführen. Die wichtigste Art ist jene, bei der eine 1.8-Amidonaphtholsulfosäure zuerst sauer mit einer „energischen" Diazokomponente vereinigt (p-Nitranilin, o-Nitranilin, Chloranilin usw.) und darauf einmal mit Benzidin gekuppelt wird.

Die Zwischenprodukte vom Typus

$$N_2 \xrightarrow{2} \text{(OH, } NH_2,\ HO_3S,\ SO_3H) \xleftarrow{1} N_2 \cdot\text{-R} \qquad \text{II.}$$

N_2—OH

geben beim Weiterkuppeln der zweiten N_2.OH-Gruppe wichtige Trisazofarben, während die Zwischenverbindung (I) durch Kuppelung mit einer Diazoniumkomponente und darauffolgende Weiterkuppelung der zweiten Benzidindiazoniumgruppe isomere Trisazofarben von weit dunklerer Nuance ergibt (Direkttiefschwarzgruppe).

Die Beständigkeit der „Zwischenverbindung" ermöglicht es, an zweiter Stelle unter Umständen recht langsam kuppelnde Komponenten einzuführen und zwar Phenole, Amine, sowie Monoazofarbstoffe, welche, wie z. B. die Verbindung p-Nitranilin-H-Säure (sauer gekuppelt) u. a. auch zum Aufbau von Säurefarbstoffen dienen. Es ist manchmal nötig, die zweite —N_2—OH-Gruppe durch Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak reaktionsfähiger zu machen, meist wird aber durch derartige Zusätze ein Teil der Zwischenverbindung zerstört, so daß man es vorzieht, in Gegenwart von Soda und Natriumbicarbonat, oder wenn möglich in essigsaurer (ameisensaurer) Lösung zusammen mit Natriumacetat (Formiat) zu arbeiten. Die Kuppelung verläuft in diesem Falle allerdings langsamer als bei Verwendung von Alkali, dagegen wird bei

Anwesenheit von freier Essigsäure die Zwischenverbindung praktisch nicht zerstört, so daß man recht lange (10 bis 40 Stunden) kuppeln kann und die Temperatur ohne Schaden gegen 32° C erhöhen darf.

Abhängigkeit der Kuppelungsgeschwindigkeit von der Konzentration und von der Art der mechanischen Verteilung der Komponenten.

Man findet ganz allgemein, daß die Bildung einer Zwischenverbindung und auch die Bildung eines Disazofarbstoffes aus dieser am Anfang rasch verläuft, dann aber immer langsamer wird. Es kommt dies daher, daß die Kuppelung in konzentrierter Lösung rascher verläuft als in verdünnter. Es liegt ein Fall von nicht umkehrbarem Gleichgewicht vor. Manchmal genügt es einfach die Reaktionsdauer so lange auszudehnen, bis das Tetrazobenzidin oder die Zwischenverbindung verschwunden ist. (Prüfung durch Tüpfelproben auf Filterpapier.) In anderen Fällen steht die Reaktion bei Anwendung molekularer Mengen Diazoniumverbindung und Kuppelungskomponente stille. In manchen Fällen genügt es, die Temperatur zu erhöhen. Zu diesem Zwecke leitet man vorsichtig Dampf ein oder besser, man taucht in die Flüssigkeit eine Bleischlange, durch die warmes Wasser zirkuliert. Genügt dies nicht, dann muß man einen Überschuß an Amin oder Phenol anwenden, wie z. B. bei der Fabrikation des Congorot u. a. m. Oft nützt auch dieses Mittel nichts, indem auch bei großem Überschuß ein Teil der Zwischenverbindung zersetzt wird. Dies ist manchmal bei der γ-Säure der Fall, da diese in alkalischer Lösung schwer kuppelt. Es genügt jedoch durchaus nicht immer die Konzentration zu steigern, ganz abgesehen von den mechanischen Schwierigkeiten, welche sich einstellen, wenn die Reaktionsmassen zu dick werden. Es kommt sehr häufig vor, daß die Kuppelung „still steht“, trotz hoher Konzentration und trotz erhöhter Temperatur, lediglich weil eine der beiden Komponenten in der Flüssigkeit praktisch unlöslich ist. Dies ist ganz besonders der Fall, wenn sich gut krystallisierte Alkalisalze ausscheiden, oder auch wenn wohlausgebildete harte Krystalle von Tetrazo- und Azoverbindungen entstehen. In diesen Fällen muß man für die feine Verteilung der Niederschläge sorgen, sei es, daß man die Lösungen mit Eis rasch abkühlt, sei es, daß man die Lösung der grobkrystallisierenden Komponente langsam mit der andern vermischt. Solche Fälle sind bei den Zusammenstellungen der Produkte kurz aufgeführt.

Die Aufarbeitung der fertigen Farbstoffe erfolgt nach den bei den Monoazofarbstoffen auf S. 117 angegebenen Prinzipien.

Das eben vom Benzidin im engeren Sinne Gesagte gilt mit Einschränkungen auch vom o-Tolidin und o-Dianisidin. Das o-Tolidin kuppelt aber weniger energisch als das Benzidin, das o-Dianisidin noch schlechter. Während es noch gelingt beim o-Tolidin eine Salicylsäure-Zwischenverbindung zu fabrizieren, ist das beim o-Dianisidin kaum mehr der Fall.

Kuppelungen, welche beim Benzidin verhältnismäßig leicht gelingen, versagen oft beim Dianisidin vollkommen. Die Kombination Tetrazo-o-Dianisidin → 2 × Naphthionsäure dauert z. B. 7 bis 10 Tage, wobei man die Temperatur gegen 70° erhöhen muß, und o-Tolidin kuppelt so träge mit Amido-R-Säure (2.3.6), daß man die ganze Kuppelungsmasse zur Trockne verdampfen muß, worauf man die salzige Masse bei 120° „backt" (Columbiaechtscharlach, λ in Wasser = 479,0).

Nuancen der Benzidinfarben.

Die Farbvertiefung wird durch die Reihe:

	Benzidin—	o-Tolidin—	o-Dianisidin
z. B.	rot	violett	blau

—————→ „Vertiefung"

gegeben.

Durch die Einführung von Substituenten kann man die Nuance vertiefen, wobei sich folgende Regeln ergeben:

gelb		rot		blau
Phenol Kresidin Salicylsäure	β-Naphthylamin u. Sulfosäuren	α-Naphthylamin u. Sulfosäuren	α-Naphthol u. Sulfosäuren	β-Naphthol u. Sulfosäuren

violett-blau-schwarz	schwarz (Blau)
Amidonaphtholsulfosäuren 2.6.8 sauer 2.5.7 sauer und alkalisch	peri-Amidonaphtholsulfosäure und γ-Säure alkalisch

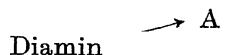
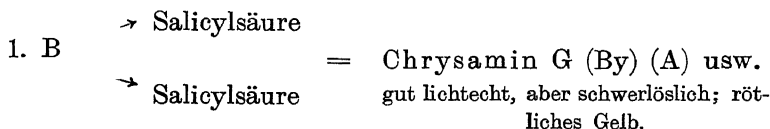
Wenn man sich überlegt, daß alle möglichen Kuppelungskomponenten mit allen Disamidobasen der Zusammenstellung auf S. 179 zu Disazo- und gemischten Diazofarben vereinigt worden sind, so erkennt man sofort, daß theoretisch eine ungeheure Anzahl von Möglichkeiten besteht. In der Tat sind über 500 „Benzidinfarben" im Handel, ungerechnet die Mischungen, welche mit allen Phantasienamen die Zahl der Marken' auf mindestens 5000 erhöhen, so daß das Gebiet sehr unübersichtlich geworden ist.

Die Farbstoffe von diesem Typus zeigen eine mäßig starke Verwandtschaft zur Baumwollfaser. Congorot zieht unter den Bedingungen, wie sie in der Technik gegeben sind (Gegenwart von Glaubersalz oder andern Salzen bei konzentrierter Flotte) zu ungefähr 65% aus, wie *P. Ruggli* mit seinen Mitarbeitern gezeigt hat. Siehe auch die Dissertation von *Salomon Max Pestalozzi*, Über die Baumwollaffinität von Derivaten des Dehydrothiotoluidins und Primulins, Zürich 1925.

Einige wichtige Benzidinfarben.[1]

A. Produkte vom Typus.

Diamin → A
A.

1. B → Salicylsäure
→ Salicylsäure = Chrysamin G (By) (A) usw.
gut lichtecht, aber schwerlöslich; rötliches Gelb.

Gelbbraunes Pulver: in H_2O braungelb, schwer löslich; mit HCl brauner Nd.; verd. CH_3COOH brauner Nd. mit NaOH rotbraune Färbung und orange Nd.; konz. H_2SO_4 rotviolett; mit H_2O brauner Nd.

λ in H_2SO_4 = 543,0. D.R.P. 31 658 (1884) I. 465 (By).

Das Chrysamin wird in der Weise fabriziert, daß man zuerst die Zwischenverbindung[2]) herstellt und darauf ein zweites Molekül Salicylsäure, gelöst in so viel Natronlauge, zugibt, daß ein Überschuß vorhanden ist. Zum Schlusse neutralisiert man die Hydroxylionen, da Azofarbstoffe durch fixes Alkali beim Trocknen zerstört werden und sich zudem nicht gut abfiltrieren lassen. Chrysamin R ist o-Tolidin → 2 mal o-Kresotinsäure. Der Farbstoff o-Tolidin → 2 mal Salicylsäure ist schwerlöslich.

2. Toluylenorange R = o-Tolidin → 2 mal Toluylendiaminsulfosäure.

Braunrotes Pulver: in H_2O orangegelb; verd. CH_3COOH rötlich; mit HCl bläulichroter Nd.; mit NaOH unverändert; konz. H_2SO_4 braun; mit H_2O rötlicher Nd.

D.R.P. 40905 (1886) I. 467 (*K. Oehler*).

Schönes Direktorange, sehr ausgiebig, aber licht- und säureunecht. Da das Natronsalz der m-Toluylendiaminsulfosäure in groben harten Würfeln krystallisiert, ist es gut, die freie, schwach mineralsaure m-Toluylendiaminsulfosäure in die eiskalte sodaalkalische Tetrazo-o-Tolidinlösung zu stürzen. Die Kuppelung dauert 2 bis 3 Tage und die Lösung muß zum Schlusse gegen 40° erwärmt werden.

3. Pyraminorange R (B) o.o′-Benzidindisulfosäure → 2 mal Nitro-m-phenylendiamin.

Rötliches Pulver: in H_2O orangerot; in Alkohol unlöslich; mit HCl gelbroter Nd.; mit NaOH gelbroter Nd.; mit konz. H_2SO_4 gelb; mit H_2O gelbroter Nd.

D.R.P. 80973 (1893) IV. 855 (B).

Konkurrent des Toluylenorange, R mäßig lichtecht, aber sehr lebhaft.

4. Congorot: Benzidin → 2 mal Naphthionsäure.

λ in Wasser = 497,0; λ in H_2SO_4 = 647,0; 589,5.

Rotbraunes Pulver: in H_2O rotbraun; mit HCl blauer Nd.; verd. CH_3COOH blauvioletter Nd.; verd. NaOH rotbraun löslicher Nd.; konz. H_2SO_4 blau; mit H_2O blauer Nd.

D.R.P. 28753 (27. Febr. 1884) I. 470 (*P. Böttiger*) (A).

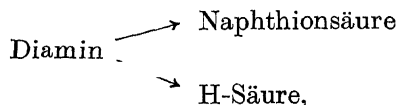
Größtes Produkt dieser Art; schöne Nuance, aber licht-, säure-, chlor- und waschunecht. Man fabriziert das Congorot in bicarbonat-alkalischer

[1]) Siehe besonders *Schultz*: „Farbstofftabellen“.
[2]) Siehe *Fierz*: G. O d. F., 2. Aufl., 126.

Lösung mit einem Überschuß von ca. 23 % an Naphthionat. Dauer der Kuppelung 3 bis 6 Tage. Regeneration der Naphthionsäure. Andere Fabrikationsmethoden sind a. a. O. beschrieben (Literatur bedeutend). Dient auch als „Grund“ für Anilinschwarz.

5. Benzopurpurin[1]) 4 B (By) (A) und 10 B sind die Farbstoffe hergestellt aus o-Tolidin und o-Dianisidin. Die Kuppelung dauert bei 15° ⟶ 60° bis 70° zwischen 5 und 10 Tagen!

Braunes Pulver: in H_2O braunrot; verd. CH_3COOH brauner Nd.; mit HCl blauer Nd.; mit NaOH unverändert, konz. H_2SO_4 blaue Lösung; mit H_2O blauer Nd.

Man prüft, ob die Zwischenverbindung verschwunden ist, indem man einen Teil der Reaktionsmasse (100 ccm) mit alkalischer H-Säurelösung reagieren läßt. War noch Zwischenverbindung vorhanden, dann entsteht der Disazofarbstoff:

welcher bewirkt, daß die Nuance mehr oder weniger nach Violett verschoben wird.

6. Δ-Purpurine[2]) werden mit der Δ-Säure (Naphthylaminsulfosäure 2.7, ferner Brönnersäure 2.6) erhalten, die aber heute, wo die Congopatente erloschen sind, keine Bedeutung mehr haben. Die Congorot werden nicht nur als Eigenfarben in großen Mengen verbraucht, sondern sie dienen auch als Grundlage für unvergrünliche sehr echte Anilinschwarz (s. d.).

7. Toluylenrot RT (Gr. E) Dichlorbenzidin ⟶ 2 mal Amido-R-Säure.

Rotes Pulver: in H_2O blaurot; HCl dunkle Fällung; NaOH gelbrot; H_2SO_4 blau.
D.R.P.Anmeldung O 2572 (1886) V. 599 (Gr. E).

Der Farbton der Benzidinfarbstoffe verschiebt sich nach Blau, wenn man in den Congofarben die NH_2-Gruppe durch OH ersetzt.

Der wichtigste dieser Farbstoffe ist das Benzoazurin G.

8. Benzoazurin G (By) usw. (*C. Duisberg* 1885).

λ in Wasser = 569,0.

Blauschw. Pulver: in H_2O blauviolett; in HCl violette Fällung; in NaOH Fuchsinrot; in H_2SO_4 blau.
D.R.P. 38 802 (1885) I. 488 (By).

o-Dianisidin-2 mal Nevile-Winthersäure-(1.4-Naphtholsulfosäure). Man fabriziert das Benzoazurin vorteilhaft in Gegenwart von 15 % Kochsalz, da dies verhindert, daß die Zwischenverbindung schleimig wird.

Benzoazurin war der erste brauchbare blaue Direktfarbstoff, seine nachgekupferte Färbung ist ziemlich echt, aber wesentlich stumpfer und nicht wasserecht. Die 1.5-Naphtholsulfosäure gibt die günstigsten Blau dieser Reihe, die besonders in Mischung mit den 1.4-Naphtholsulfosäurefarbstoffen sehr tiefe Blautöne ergeben.

[1]) D.R.P. 35 615 (1885) I. 473 (A) und D.R.P. 38 802 (1885) I. 488 (By).
[2]) D.R.P. 42 021 (1886) I. 479 (By).

9. Diaminviolett (bordeaux usw.)[1]) entsteht aus Benzidin und 2.8-Naphtholsulfosäure (NH_3-Zusatz zur Kuppelung!), ist aber sehr lichtunecht.

10. Sulfonazurin D (By) Benzidinsulfon-disulfosäure (*P. Griess*) 2 mal Phenyl-α-Naphthylamin.

λ in Wasser = 577,7; 541,5.

Dunkelgraues Pulver: in H_2O blau; in HCl blaue Fällung; in NaOH blau; in H_2SO_4 violett.

D.R.P. 27954 (1883) I. 495 (By).

Einer der ersten blauen Direktfarbstoffe, heute kaum mehr verwendet.

11. Dianisidinblau (M) (als Kupferlack) Dianisidin 2 mal β-Naphthol (nachgekupfert) auf der Faser erzeugt.

Schwarzbraunes Pulver: in H_2O rotviolett; in HCl violette Fällung; in NaOH unverändert; in H_2SO_4 grünblau.

D.R.P. 80409 (1893) IV. 686 (M).

Sehr gut lichtecht, dagegen ist der „Kupferlack" nicht wasserecht, wie alle derartigen Verbindungen. Siehe auch Naphthol AS S. 120.

12. Viel größere Bedeutung als das Diaminviolett aus 2.8-Naphtholsulfosäure hat das Diaminviolett N (C) (*L. Gans*) aus Benzidin 2 mal γ-Säure (sauer gekuppelt).

NH_2

N_2

OH

6

SO_3H

λ in H_2O ca. = 512,5.

SO_3H

OH

N_2

NH_2

D.R.P. 55648 (1889) II. 397 (C).

Das Diaminviolett entsteht aus Tetrazobenzidin in essigsaurer Lösung mit γ-Säure in Gegenwart von Natriumacetat. Je nach der Menge von Acetat verschiebt sich die Nuance etwas nach Blau. Die Farbstoffe aus J-Säure (alkalisch) haben fast die gleiche Nuance wie das Diaminviolett, sie sind lichtunecht, aber sehr gut waschecht.

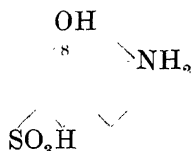
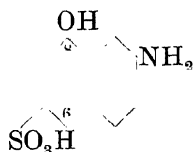
13. Oxaminviolett u. a. m. (J-Säure!)[2]). Diese Produkte können mit β-Naphthol zu mäßig echten Tönen entwickelt werden.

Während die γ-Säure mit Benzidin in essigsaurer Lösung ein gutes Violett ergibt, ist dieses Kuppelungsprodukt in Gegenwart von Alkali (Na_2CO_3; NH_3; NaOH) ein tiefes Blauschwarz von der Formel:

[1]) D.R.P. 28753 I. 470 extra (By).

[2]) D.R.P. 75469 (1893) III. 690 (B).

OH
NH_2
SO_3H

OH
NH_2
SO_3H

14. Diaminschwarz BN (C).
D.R.P. 53799 (1890) II. 398 (By).

Das Diaminschwarz BN ist kalkempfindlich, gibt aber beim Entwickeln mit β-Naphthol ein starkes, waschechtes Schwarz, das heute allerdings durch bessere Produkte zum Teil ersetzt ist (siehe Diaminschwarz BH).

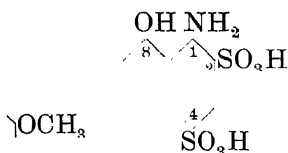
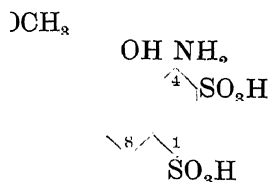
Peri-Amidonaphtholsulfosäuren (z. B. H-Säure, S-Säure, SS-Säure, K-Säure und auch M-Säure) kuppeln in alkalischer Lösung leicht 2 mal mit Benzidin, o-Tolidin und o-Dianisidin, wobei die wichtigen Diaminblaufarben entstehen. Von den sehr zahlreichen Varianten seien nur ganz wenige erwähnt:

15. Diaminblau 2 B (C)[1] = Benzidin-2 mal H-Säure alkalisch gekuppelt. Rötliches leicht lösliches Blau, das aus kaltem Bade Wolle vollkommen weiß läßt. Wichtiges Produkt. λ in Wasser = 600,0.

16. Diaminreinblau (C)[2]. o-Dianisidin ⟶ 2 mal H-Säure (alkalisch gekuppelt) reines grünstichiges Produkt, das aber vom Chicagoblau 6 B übertroffen wird:

OH NH_2
8 1 SO_3H
OCH_3
4
SO_3H

λ in Wasser ca. 627.

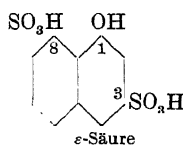
OCH_3
OH NH_2
4 SO_3H
8 1
SO_3H

Chicagoblau 6 B (A); Diaminreinblau FF (C) usw.
Blaues Pulver: in H_2O reinblau; in HCl unverändert; in NaOH blauviolett; in H_2SO_4 blaugrün.

[1] D.R.P. 74593 (1890) III. 684 (C).
[2] D.R.P. 74593 (1890) III. 684 (C).

17. Das Chicagoblau 6 B (A) ist das lebhafteste Direktblau, erreicht aber z. B. die Reinheit des Methylenblau bei weitem nicht! Die Kombinationen mit S-Säure [Chicagoblau B (A)] und K-Säure [Naphthaminblau 5 B (K)], sowie die „gemischten“ Farbstoffe sind in bezug auf Farbton und Eigenschaften ganz ähnlich, und auch die Produkte aus Chromotropsäure [Dianilblau G (M) (1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure] und 1.8-Dioxy-4-sulfosäure [Brillantazurin 5 G (By)] sind wenig davon verschieden[1]).

Eine gewisse Ausnahme machen die lebhaften blauen Farbstoffe aus ε-Säure [Columbiablau R und G (A)] (λ in Wasser für Marke R = 567,0 = Diaminblau L.R.).

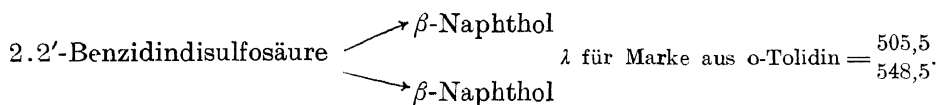
λ in Wasser für Marke G = 564,5 = Benzorotblau G (By.).

SO_3H OH (8, 1) — 3 SO_3H

ε-Säure

1.3.8-Naphthol-di-sulfosäure, da sie entschieden etwas lichtechter als die eben genannten Varianten sind. 16. und 17. werden mit $CuSO_4$ lichtechter und stumpfer.

Ebenfalls wichtige Benzidinderivate sind die schönen Säureanthracenrot (Walkrot, Walkscharlache) die man aus sulfurierten Benzidinen respektive o-Tolidinen und o-Dianisidinen erhält. Diese Farbstoffe haben nur geringe Affinität zu Baumwolle, oder auch gar keine, wenn es Disulfosäurederivate sind, welche die SO_3H - Gruppe in meta-Stellung zum Azoreste haben. Man verwendet diese Farbstoffe als Wollfarbstoffe. Sie sind gut walkecht, aber nicht besonders lichtecht:

18. Säureanthracenrot G

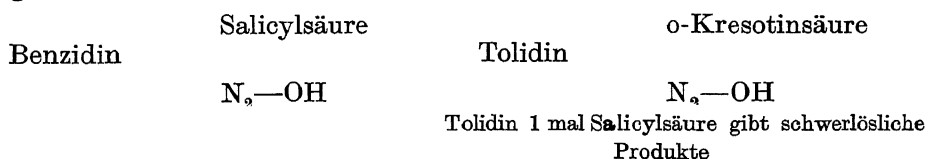
2.2'-Benzidindisulfosäure → β-Naphthol, → β-Naphthol λ für Marke aus o-Tolidin = $\frac{505,5}{548,5}$.

Die Marken B und 3 B (6 B) werden analog aus o-Tolidin- und o-Dianisidindisulfosäuren erhalten. Es sind 3.3'-Disulfosäuren dargestellt durch direkte Sulfuration der Basen.

„Gemischte“ Benzidin-Disazofarben.

Die Beobachtung, daß nur eine der beiden Diazoniumgruppen der Benzidine energisch kuppelt, hat einer großen Menge von technisch interessanten Kombinationen gerufen. Die wichtigsten Zwischenverbindungen sind:

Benzidin — Salicylsäure, N_2—OH

Tolidin — o-Kresotinsäure, N_2—OH

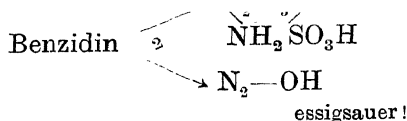
Tolidin 1 mal Salicylsäure gibt schwerlösliche Produkte

[1]) Siehe z. B. *Schultz*, Nr. 313 bis 430.

SO_3H

Amido-R-Säure

Benzidin → NH_2 SO_3H

→ N_2—OH

essigsauer!

Amido-R-Säure neutral lösen in Soda und dann dazu Natriumacetat auf 14-Nitrit 40-Na-acetat.

D.R.P. 41095 (1887) I. 476 (A).

H-Säure (alkalisch)

Benzidin (und γ-Säure).

N_2OH

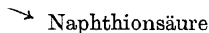
D.R.P. 74593 (1890) III. 684 (C).

Die Zwischenverbindung Benzidin-Salicylsäure fällt (scheinbar?) krystallinisch aus, so daß es keine Schwierigkeiten macht während der ganzen Operation zu rühren. Dagegen bilden die Zwischenverbindungen Tolidin ——→ o-Kresotinsäure und Benzidin-Amido-R-Säure so klebrig-schleimige Massen, daß man nach kurzer Zeit nicht mehr rühren kann. Zur Prüfung, ob noch unveränderte Tetrazobenzidinverbindung vorhanden ist, salzt man einige Klümpchen auf Filterpapier aus und prüft im farblosen Auslauf mit alkalischer H-Säurelösung (frisch bereitet) oder R-Salz. Ist die Reaktion beendet, was 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei 12 bis 14° C dauert, dann gibt man die zweite Komponente hinzu und bringt das Rührwerk durch Hin- und Herbewegen in Gang. Die zähe Masse spaltet sich, wo sie mit der Komponente in Berührung kommt, und bricht in grobe Klumpen, die sich dann beim Rühren rasch vollkommen verteilen.

Einige „gemischte" Benzidin-dis-azofarbstoffe.

Salicylsäure

Benzidin

→ Naphthionsäure

Benzoorange R (By)

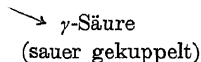
Braunrotes Pulver: in H_2O rötlichgelb; in HCl rotviolett; in H_2SO_4 violettblau.

D.R.P. 44797 (1887) II. 349 (By).

1 → Salicylsäure

Benzidin

→ γ-Säure

(sauer gekuppelt)

Diaminechtrot F (C)

λ in Wasser = 498,0; λ in Wasser H_2SO_4 = 639,0.

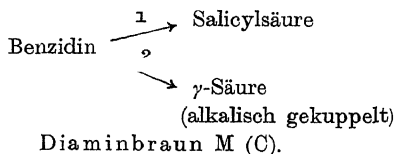
Braunrotes Pulver: in H_2O rot; in HCl braunviolett; in NaOH rotbraun; in H_2SO_4 blauviolett.

D.R.P. 57857 (1889) V. 955 (C).

Der Farbstoff fällt beim Kochen, vorausgesetzt, daß reine γ-Säure verwendet wurde, schön krystallisiert aus. Er färbt ein ziemlich reines säureechtes Blaurot und wird auf

Wolle mit Chrombeize wegen der Walkechtheit viel gebraucht. Ein Hauptkonkurrent ist das Eriochromrot B, das reiner und echter ist[1]).

Benzidin —1→ Salicylsäure
—2→ γ-Säure (alkalisch gekuppelt)

Diaminbraun M (C).

Braunes Pulver: in H_2O braun; in HCl braune Fällung: in NaOH röter; H_2SO_4 violett.

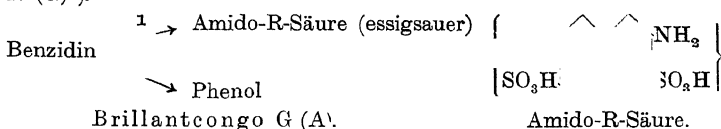
D.R.P. 57857 (1889) V. 955 (C).

Rötliches Braun für Wolle und Baumwolle. Man verwendet nur ca. 85 % der theoretisch nötigen Menge γ-Säure. Die entsprechenden Farbstoffe aus J-Säure und M-Säure haben geringe Bedeutung.

Die alkylierten und arylierten Braun sind gelber und wertvoller. Diphenylbraun BN und BBN (G)[2]).

Benzidin —1→ Amido-R-Säure (essigsauer)
—2→ Phenol

NH_2, SO_3H, SO_3H

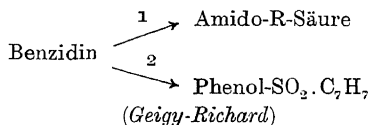
Brillantcongo G (A). Amido-R-Säure.

Braunes Pulver: in H_2O braunrot; in HCl braunviolett; in NaOH keine Änderung; H_2SO_4 blau.

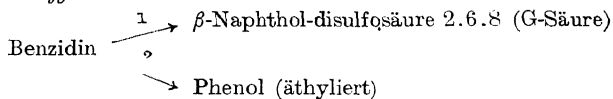
D.R.P. 41095 (1887) I. 476 (A).

Das äthylierte Produkt ist das schöne, aber wenig säureechte Congoorange der A.G.F.A. Die Äthylierung erfolgt am besten in 50 %igem Äthylalkohol mit Chloräthyl, wie beim Chrysophenin.

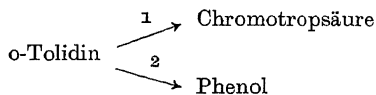
Das mit p-Toluolsulfosäure veresterte Brillantcongo:

Benzidin —1→ Amido-R-Säure
—2→ Phenol-$SO_2.C_7H_7$

(*Geigy-Richard*)

ist kein Baumwollfarbstoff, sondern ein gut licht- und walkechter Wollfarbstoff, das Polarorange R der Firma *J. R. Geigy*.

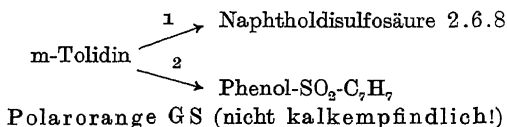
Benzidin —1→ β-Naphthol-disulfosäure 2.6.8 (G-Säure)
—2→ Phenol (äthyliert)

D.R.P. 54084 (1889) II. 384 (C).

Diaminscharlach B (*Cassella*), ein sehr schöner, gut lichtechter Baumwoll- und Wollfarbstoff; das mit p-Toluolsulfochlorid veresterte Produkt ist der walkechte Wollfarbstoff Polarrot G.

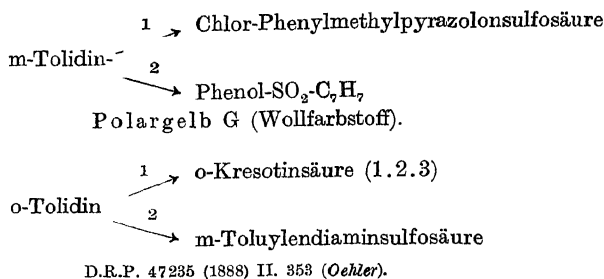
o-Tolidin —1→ Chromotropsäure
—2→ Phenol

Diaminscharlach 3B (OC_2H_5) bzw. Polarrot 3B ($O—SO_2—C_7H_7$).

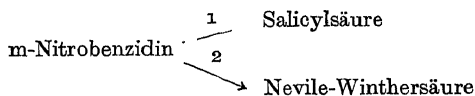
Rotes, kristall. Pulver; in H_2O rot; in HCl rotbraune Flg.; in NaOH gelber; in H_2SO_4 violett.

m-Tolidin —1→ Naphtholdisulfosäure 2.6.8
—2→ Phenol-SO_2-C_7H_7

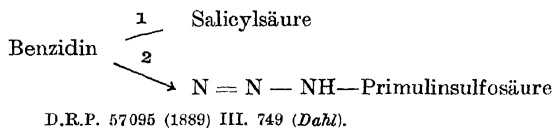
Polarorange GS (nicht kalkempfindlich!)

[1]) Genaue Angaben zur Darstellung: G. O. d. F., 2. Aufl., 127.

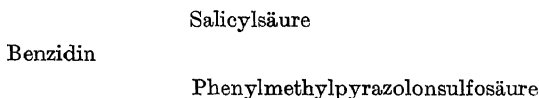
[2]) D.R.P. 103149 (1895) V. 576 (G) Ris-Simon.

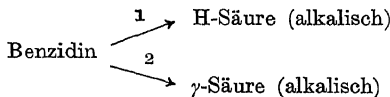
D.R.P. 47235 (1888) II. 353 (*Oehler*).

Toluylenorange G (*Oehler*). Ausgiebigster Orange-Direktfarbstoff. Man vermischt die schwach mineralsaure, fein verteilte m-Toluylendiaminsulfosäure mit der schleimigen Zwischenverbindung, wodurch verhindert wird, daß grobkrystalliertes Natronsalz der Sulfosäure ausfällt Kuppelungsdauer 30 Stunden 12 bis 35° C; ohne Aufwärmen abfiltrieren.

Anthracenrot (J) (*R. Gnehm* — *J. Schmid* (1892)).

Braunrotes Pulver: in H_2O rot in HCl roter Niederschlag; in NaOH keine Änderung; in H_2SO_4 karmesin.
D.R.P. 72867 (1892) III. 643 (J).

Wurde einst viel gebraucht (auf Chrombeize), ist jedoch wegen seiner mäßigen Echtheit heute kaum mehr im Handel anzutreffen.

D.R.P. 57095 (1889) III. 749 (*Dahl*).

Diphenylechtgelb G (*Geigy*) oder Alkaligelb WDC Ein Diazoamido-Azo-Farbstoff (siehe auch Claytongelb, Mimosa, Thiazolgelb).

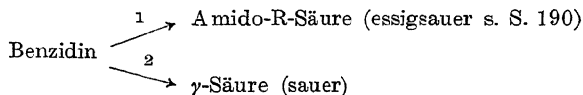
Salicylsäure
Benzidin
Phenylmethylpyrazolonsulfosäure

oder Naphthylmethylpyrazolonsulfosäure. Direktechtorange, Benzolichtorange (?) sehr lichtecht.[1])

17. Diamin(blau)schwarz oder Diaminschwarz BH (C).

Dunkelgraues Pulver: in H_2O dunkelblau; in HCl violette Fllg.; in NaOH violett; in H_2SO_4 blau.
D.R.P. 68462 (1891) III. 674 (C).

Das Produkt färbt ein dunkles Blauschwarz, das beim Entwickeln mit β-Naphthol, oder m-Diamin, oder Gemischen von beiden in ein sehr waschechtes, mäßig lichtechtes Tiefschwarz übergeht. Es wird in großen Mengen gebraucht und seine Konkurrenten sind die

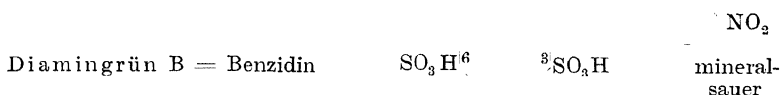
[1]) Sehr lichtechte Orange sind auch z. B.: Säure IV → m-Toluidin → m-Toluidin → Nitro-m-Phenylendiamin.

Sambesischwarz (A) und Plutoformschwarz (By), sowie das jetzt zu besprechende Direkttiefschwarz EW (By). In Mischung mit Mikadogelb dient dieser Farbstoff als „Noppenschwarz".

Benzidin → 1 Amido-R-Säure (essigsauer s. S. 190); → 2 γ-Säure (sauer)

Diphenylblaurot[1]) von *Geigy-Richard.* Schönes befriedigend licht- und säureechtes Rot.

Trisazofarbstoffe des Benzidins.

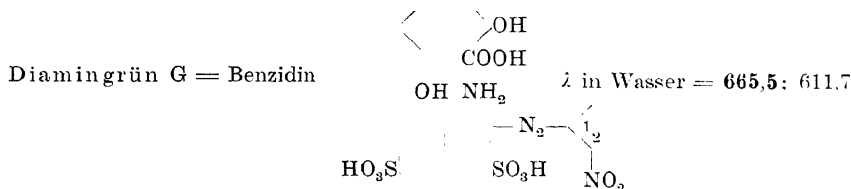
Man kennt eine größere Anzahl von Trisazofarbstoffen der Benzidinreihe, die z. T. wichtig sind. Sehr viele Produkte wurden hergestellt durch Kuppeln der Benzidin-Salicylsäure- (auch Phenol-) Zwischenverbindung mit kupplungsfähigen Monoazofarbstoffen, wodurch verschiedene Farbtöne erhalten werden.

Es seien genannt:

Diamingrün B = Benzidin — OH NH_2; SO_3H 6, 3 SO_3H; NO_2 mineralsauer; → Phenol λ in Wasser = **673,0**; 616,2

Dunkles Pulver: in H_2O trübgrün; in HCl blaurotbronze Fällung; in NaOH gelber; in H_2SO_4 violett.

D.R.P. 66361 (1891) III. 677 (C).

Genaue Angaben zur Darstellung: *Fierz*: G.O.d.F. 2. Aufl., 130.

Diamingrün G = Benzidin — OH COOH; OH NH_2 — N_2 — 1, 2 NO_2; HO_3S, SO_3H λ in Wasser = **665,5**; 611,7

Schwarzes Pulver: in H_2O dunkelgrün; in HCl blauschwarze Fällung; in NaOH gelber; in H_2SO_4 violett.

D.R.P. 71302 (1891) III. 678 (C).

Das Diamingrün G ist der o-Nitranilinfarbstoff, der in der Weise erhalten wird, daß man den Azofarbstoff H-Säure-ortho-Nitranilin (sauer gekuppelt) mit der Salicylsäure-Zwischenverbindung vereinigt.

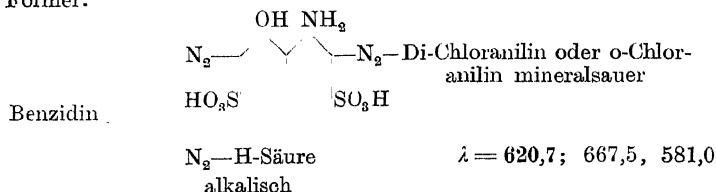
Durch Reduktion mit Schwefelnatrium entsteht ein ebenfalls brauchbarer Farbstoff. Ersetzt man das p-Nitranilin (o-Nitranilin) durch Mono- und Dichloranilin [2]), dann entstehen die Diphenylgrün B und die Chloramingrün B von *Geigy* resp. *Sandoz,* welche sich auch für Halbwolle eignen. Diese Direktgrün sind von großer Bedeutung trotz der mäßig schönen und wenig echten Nuance. Die Columbiagrün (A)[3]) enthalten an Stelle der H-Säure die S-Säure und z. T. Sulfanilsäure statt p-Nitranilin, und es gilt von diesen S-Säurederivaten das gleiche, was anläßlich der primären Disazofarbstoffe auf S. 134 gesagt wurde.

(Mit o-Chloranilin = Diamingrün C. L; λ = **670,4**; 610,2.).

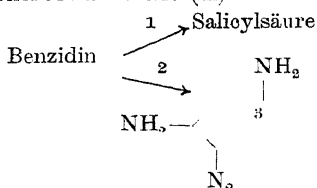
[1]) D.R.P. 190694 (1906) IX. 366 (By).
[2]) D.R.P. 112820 (1899) VI. 1004 (C).
[3]) D.R.P. Anmeldung A 3574 IV. 948 (A).

Blaue Derivate sind die Polyphenylblau G[1]) (*Geigy*) und Chloraminblau (*Sandoz*), Trisazofarbstoffe der Formel:

OH NH_2
N_2— —N_2—Di-Chloranilin oder o-Chloranilin mineralsauer
Benzidin HO_3S SO_3H

N_2—H-Säure alkalisch $\lambda = 620{,}7$; 667,5, 581,0

Dunkelbronziges Pulver: in H_2O blau; in HCl blau; in NaOH blau; in H_2SO_4 blau.

sowie ähnliche Farbstoffe aus γ-Säure, S-Säure, K-Säure, J-Säure usw. Sie alle eignen sich zum Färben von Halbwolle und können oft auf der Faser entwickelt werden.

Dianilbraun 3 GN (M) oder Benzaminbraun 3 GO (W.D.C.), Columbiaorange R.

Billigstes Braun dieser Art

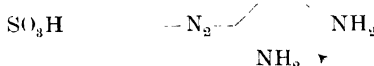
Das mit Resorcin statt mit m-Diamin fabrizierte Congobraun G[2]) hat kaum Bedeutung

D.R.P. 46501 (1888) II. 371 (A).

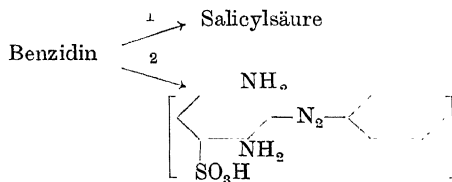
SO_3H

Rothraunes Pulver: in H_2O rotgelb; in HCl braune Fällung; in NaOH braungelb; in H_2SO_4 braunviolett.

Das Dianilbraun 3 GN, dessen Darstellung in *Fierz*: G. O. d. F., 2. Aufl., 128 eingehend beschrieben ist, entsteht durch Vereinigung der Benzidin-Salicylsäure-Zwischenverbindung mit dem Sulfochrysoidin,

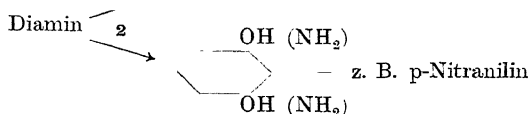
SO_3H —N_2— NH_2
NH_2 ←

wobei die zweite Azogruppe (eben jene der Zwischenverbindung) an der mit einem Pfeile bezeichneten Stelle eingreift (Chrysoidingesetz!)[3]).

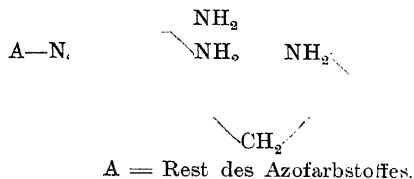
Kuppelt man die Zwischenverbindung zuerst mit dem Diamin und darauf mit Sulfanilsäure, dann entsteht ein wertloser Farbstoff (Vertauschung der Azogruppen).

Dagegen hat der isomere Farbstoff, in welchem die Sulfogruppe vertauscht ist, eine gewisse Bedeutung:

Direktorange H (G)

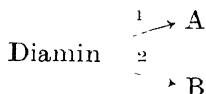
aus Anilin → m-Phenylendiaminsulfosäure und Benzidin-Salicylsäure-Zwischenverbindung. Es ist ein reines, sehr starkes Orange, welches aber wenig licht- und säureecht ist.

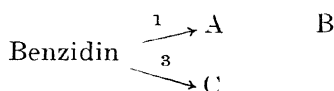
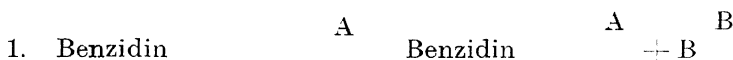
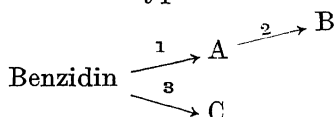
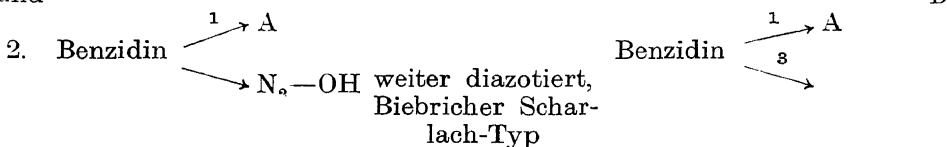
In diese Klasse gehören auch einige Farbstoffe, welche Resorcin oder m-Diamin an zweiter Stelle enthalten. Sowohl das Resorcin als auch das m-Diamin kann auf der Faser noch eine weitere Azokomponente aufnehmen, entsprechend dem Schema:

[1]) D.R.P. 112820 (1899) VI. 1005 (C).
[2]) Die Bezeichnung der Nr. 480 in *Schultz*: „Farbstofftabellen" ist unrichtig.
[3]) Siehe dagegen die Bemerkung auf S. 103 und *Fierz*: Farbenchemie.

Es entstehen so waschechte Entwicklerfarben, welche man auch als Nitrazolfarben[2]) (C) bezeichnet, da man sie mit diazotiertem p-Nitranilin (als beständiges Nitrosamin von (C) „Nitrazol“ [1]) geheißen) entwickeln kann. Sowohl die Resorcin- als auch die m-Diaminfarbstoffe können ohne Farbenänderung mit Formaldehyd waschecht fixiert werden [3]) (zuerst von *C. Ris* in die Technik eingeführt). Vielleicht entsteht dabei ein Diphenylmethanderivat vom doppelt so großen Molekulargewicht, welches schwerlöslich ist:

A = Rest des Azofarbstoffes.

Beide Methoden zur Erzeugung von waschechten Direktfärbungen haben eine gewisse Bedeutung erlangt, die Nitrazolbehandlung in Verbindung mit den „Eisfarben“ und dem mit p-Nitranilin nachbehandelten Chrysoidin und Bismarckbraun, die Formaldehyd-Nachbehandlung zur Erzeugung ziemlich waschechter Baumwollfärbungen auf Nähfaden (Plutoformfarben, Formalfarben usw.).

Die bis jetzt besprochenen Trisazofarbstoffe gehören alle zum Typus:

Diamin $\overset{1}{\to}$ A, $\overset{2}{\to}$ B

d. h. es sind Produkte, welche etwas komplizierte „gemischte“ Benzidinfarben darstellen, indem A oder B ein Monoazofarbstoff ist.

Etwas anderer Art sind die „gemischten“ Trisazofarbstoffe, bei denen die Reihenfolge der Kuppelungen verändert wird. Wir können z. B. folgende Varianten unterscheiden:

[1]) D.R.P. 97933 V. 482 (C).

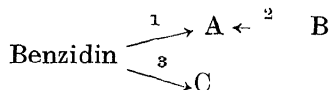
[2]) Nitrazolgrün ist die Kombination: Benzidin gekuppelt mit Salicylsäure und darauf essigsauer mit K-Säure. Die K-Säure kuppelt leicht in essigsaurer Lösung in Orthostellung zum NH_2, wogegen die H-Säure diese Eigenschaft, wie beim Direkttiefschwarz ausgeführt ist, nicht besitzt.

[3]) D.R.P. 114634 (1899 VI. 1027 (G).

Meist werden die verschiedenen Typen zusammengeworfen und z. B. das Direkt-Tiefschwarz EW (usw.) in die gleiche Klasse eingereiht wie das Diamingrün B, wodurch eine kleine Unklarheit entsteht (siehe *Schultz*: Farbstofftabellen Nr. 462—481).

Viele Autoren haben sich bemüht, wissenschaftliche geistreiche Systeme auszuklügeln, um die vorliegenden Verhältnisse darzustellen. Am einfachsten scheint noch immer das numerierte Pfeilschema, wie es z. B. *G. Schultz* verwendet, allerdings nicht konsequent, indem merkwürdigerweise nur ein einziger dieser Farbstoffe numerierte Pfeile aufweist (Nr. 464 Erie-Direktgrün ET (Sch.) S. 145, siehe auch *Winther* II S. 1124 unter Nomenklatur).

Einige Benzidinfarbstoffe vom Typus:

$$\text{Benzidin} \begin{array}{l} \xrightarrow{1} A \xleftarrow{2} B \\ \xrightarrow{3} C \end{array}$$

Das wichtigste Produkt dieser Klasse und der wichtigste Benzidinfarbstoff überhaupt ist das Direkttiefschwarz EW, welches zuerst von der Firma *F. Bayer* in Elberfeld fabriziert und dann später von *Schöllkopf* in Buffalo (N. Y.) patentiert wurde. Dadurch, daß *Bayer* die Priorität hatte, andere Firmen eine „partielle Priorität" (Basel) und zudem *Weiler-ter-Meer* die Lizenz von *Schöllkopf* erhielt, entstand von Anfang an eine ganz unklare Situation, die noch dadurch kompliziert wurde, daß die *Berliner A. G. F. A.* und *„Griesheim"* ein angefochtenes Umgehungsverfahren ausübten. Mit dem Erlöschen des Patentes (1916) haben diese Streitigkeiten ein Ende genommen.

Direkttiefschwarz EW extra (By.)[1].

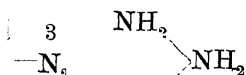
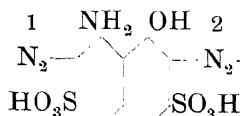
mineralsauer

1 NH_2 OH 2

N_2— —N_2·

HO_3S SO_3H

3 NH_2

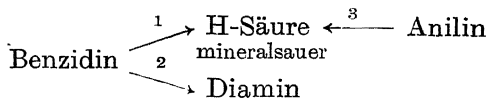
—N_2 NH_2

Grauschwarzes Pulver: n H_2O grau; in HCl violett; in NaOH marineblau; in H_2SO_4 violettblau.
D.R.P. 153557 (1901) VII. 430 (Sch.) *O. Müller* (?)

Das Direkttiefschwarz färbt auf Baumwolle und Halbwolle ein tiefes Schwarz von mäßigen Echtheitseigenschaften. Es ist weder säure- noch alkaliecht, indem Säure eine starke Rötung, Alkali einen Farbenumschlag nach Grün bewirken. (Columbiaschwarz FF ist weniger lichtecht, zeigt aber diese Übelstände nicht.) Wegen der leichten Löslichkeit und der Ausgiebigkeit werden sehr große Mengen dieses Farbstoffes verbraucht (schätzungsweise 5 Mill. kg p. a.). Wichtig ist, daß man dieses Produkt mit ganz wenig Soda (5%₀ seines Gewichtes) färben muß, wie übrigens auch das Dianilbraun 3 GN (s. S. 194). Durch Nachbehandeln mit Form-

[1]) Darstellung siehe *Fierz*: G. O. d. F., 2. Aufl., 132 ff.

aldehyd werden die Färbungen waschechter (Formalschwarz C). Der Farbstoff ist ein wichtiges Lederschwarz (Carbidschwarz Ciba)[1]. Ein halbes Prozent Farbstoff gibt auf Leder ein Tiefschwarz.

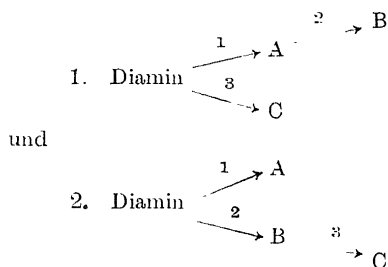
Das Umgehungsverfahren der *A. G. F. A.* bestand darin, daß man an zweiter Stelle zuerst das Diamin mit der Benzidin-H-Säure-Zwischenverbindung kuppelte und darauf mit Anilin.

Benzidin $\xrightarrow{1}$ H-Säure $\xleftarrow{3}$ Anilin (mineralsauer)
Benzidin $\xrightarrow{2}$ Diamin

D.R.P. Anmeldung A 8974 (1902) VII. 425 (A).

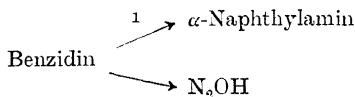
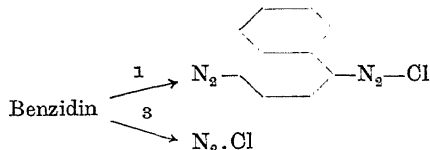
Die Reaktion verläuft aber lange nicht so glatt und die Nachzüge sind braun bis schmutzig-rötlich.

Verwendet man an Stelle des m-Phenylendiamins das m-Toluylendiamin 1.2.4, so entsteht die R-Marke, verwendet man Phenol, dann entsteht das Erie-Direktgrün, ein dunkles, weniger wichtiges Grün.

Ähnliche Produkte sind die Diazophenylschwarz der Firma *Geigy* (mit Clevesäure statt m-Diamin und p-Phenylendiamin statt Anilin).

Trisazofarbstoffe des Benzidins vom Typus:

Die Gruppe von diesem Typus ist klein, umfaßt jedoch einige ziemlich wichtige Farbstoffe. Schon das Columbiaschwarz FF gehört eigentlich in diese Klasse, wurde aber aus praktischen Gründen bei den p-Diaminen behandelt. Bei der Variante 1. verwendet man als „Diamin" das Benzidin, o-Tolidin und o-Dianisidin. Als A-Komponente werden z. B. verwendet: α-Naphthylamin, p-Xylidin und Kresidin (auch Amidonaphtholsulfosäuren).

Die Darstellung erfolgt in der Weise, daß man zuerst die Zwischenverbindung (z. B.)

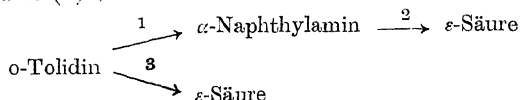
Benzidin $\xrightarrow{1}$ α-Naphthylamin
Benzidin $\longrightarrow$ N_2OH

darstellt, darauf noch mehr Säure und Nitrit zugibt, um die Verbindung:

herzustellen, worauf man diese Bis-Diazoniumverbindung mit 2 Mol einer weiteren Kupplungskomponente vereinigt.

[1]) Lederschwarz mit schönen blauschwarzen Nachzügen werden erhalten, wenn man in der letzten Kombination ca. 5% des Diamins durch Resorcin ersetzt (Chromlederschwarz usw.).

So werden fabriziert das sehr gut lichtechte

Congoechtblau R (A)[1] = $\lambda = 572{,}0$

o-Tolidin $\xrightarrow{1}$ α-Naphthylamin $\xrightarrow{2}$ ε-Säure

o-Tolidin $\xrightarrow{3}$ ε-Säure

Blaues Pulver: in H_2O blau; in HCl blaue Fällung; in NaOH blaue Fällung; in H_2SO_4 blau.

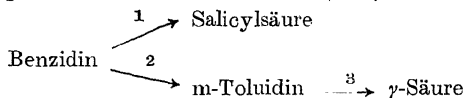
Congoechtblau B enthält o-Dianisidin. $\lambda = 595{,}0$ in H_2O

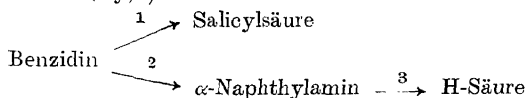
Benzoschwarzblau R (By) statt ε-Säure Nevile-Winthersäure.

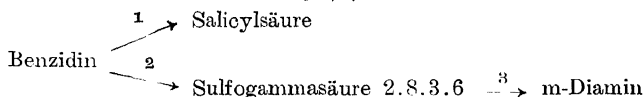
Melogenblau (*Sandoz-Böniger*) entsteht analog aus Benzidin, p-Xylidin und H-Säure.

Direktindigoblau (Ciba)[2] aus Benzidin, Kresidin und H-Säure (γ-Säure). Siehe auch die No. 437, 440, 441, 442, 443, 460, 461 und andere, der Tabellen von *Schultz*, S. 140, 142, 143, 144).

Die Gruppe 2 dieser Farbstoffe entsteht aus der Zwischenverbindung Benzidin-Salicylsäure, Kuppeln mit einem Amin, Weiterdiazotieren der Amidogruppe und nochmaliger Kuppelung. Hierher sind zu zählen:

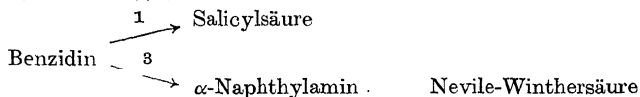
das Crumpsall-Direktechtbraun B (Lev.):

Schwarzbraunes Pulver: in H_2O braun; in HCl röter; in NaOH unverändert; in H_2SO_4 violett.

das Benzoolive (By)[3]:

Schwarz. Pulver: in H_2O dunkelmoosgrün; in HCl grauer Niederschl.; in NaOH dunkelbraun; in H_2SO_4 violett.

das Trisulfonbraun B (*Sandoz-Böniger*)[4]:

Braunes Pulver: in H_2O braun; in HCl schwarzbraune Fällung; in NaOH rotbraun; in H_2SO_4 blauviolett.

das Benzograu S (By)[5]:

Benzidin $\xrightarrow{1}$ Salicylsäure

Benzidin $\xrightarrow{3}$ α-Naphthylamin · Nevile-Winthersäure

Grauschw. Pulver: in H_2O bordeauxbraun; in HCl schwarze Fällung; in NaOH unverändert; in H_2SO_4 blau.

und andere mehr.

Diese Trisazofarbstoffe zeigen eine etwas größere Lichtechtheit als die meisten anderen Benzidinfarbstoffe, eine Tatsache, die sich vielleicht aus ihrem Typus ergibt, der gewisse Ähnlichkeit mit dem Biebricher Scharlach zeigt. Fast alle lassen sich mit Kupfervitriol nachbehandeln und werden dadurch licht- und waschechter, im Gegensatz zu den Benzazurinen und Diaminblau, welche wohl lichtechter, aber nicht waschechter werden (siehe S. 186).

[1] D.R.P. 57444 (1890) III. 697 (A).
[2] D.R.P. 83244 (1893) IV. 972 (J).
[3] D.R.P. 65480 (1891) III. 657 (By).
[4] D.R.P. 114638 (1898) VI. 1025 (S).
[5] D.R.P. 57331 (1890) III. 652 (By).

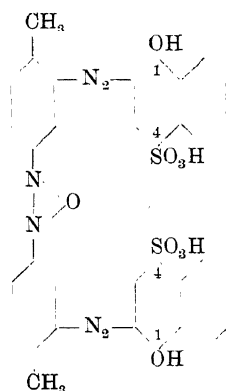
Zum Schlusse sei das heute kaum mehr fabrizierte Produkt aus Diamido-azoxy-Toluol erwähnt, das Rouge de Saint-Denis.

Dieser Farbstoff

CH_3 —N_2— OH 1 4 SO_3H

N >O N

SO_3H 4 —N_2— 1 OH

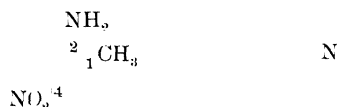
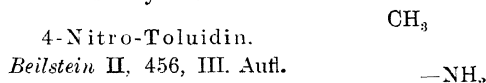
CH_3

Rotes Pulver: in H_2O rot, schw. l.; in HCl rote Fällung; in NaOH ziegelrot; in H_2SO_4 rot.

D.R.P. 44045, 44554, II. 436 s. *Schultz:* Farbstofftabellen Nr. 483; S. 150, 5. Aufl.

wurde im Jahre 1887 von *Rosenstiehl* in Mühlhausen entdeckt und zusammen mit *Emilio Nölting* ausgearbeitet. Das Azoxy-3.3′-Diamidotoluol von der Formel

CH_3 —NH_2 N —NH_2 CH_3

4-Nitro-Toluidin.
Beilstein II, 456, III. Aufl.

NH_2 2 1 CH_3 NO_2 4

Smp. 107

wird in befriedigender Ausbeute aus Nitro-Amido-Toluol durch alkalische Reduktion mit Zinkstaub erhalten. Eine genaue Vorschrift wurde z. B. in der Chemiker-Zeitung veröffentlicht. Das Rouge de Saint-Denis färbt vollkommen säureechte und auch recht lichtechte Rottöne, welche die Lebhaftigkeit des Kongorot nicht ganz erreichen. *Poirrier,* welcher zuerst dieses neue Rot fabrizierte, hoffte damit sogar das Alizarin zu ersetzen. Neben andern Umständen, wie der starken Konkurrenz des eben entdeckten Primulinrot und später der Benzoechtscharlach, scheint auch die kaufmännische Bearbeitung dieses Produktes etwas zu wünschen übrig gelassen haben, so daß keine der großen Erwartungen erfüllt wurde (Mitteilung Herrn *Tirians,* Generaldirektor von *Poirrier* bis 1921).

Man kennt auch Tetrazoverbindungen des Azoxytoluols, bei denen die Nevile-Winthersäure durch R-Säure (Naphtholdisulfosäure 2.3.6) ersetzt ist (Walkscharlach von *Clayton Co., Friedländer:* loc. cit.) und noch andere Kombinationen. Die Farbstoffe vom Typus des Rouge de Saint-Denis werden nur noch sehr wenig verwendet, weil lebhaftere und ebenso billige Rot bekannt sind, wie z. B. die Benzolichtrot und die Walkrot der *A. G. F. A.* (Dianisidindisulfosäure-β-Naphthol u. a. m.). Eine Zeitlang brauchte man diese Rot zum Grundieren der Glarner-Tücher, wo sie zusammen mit dem einst in großen Mengen verwendeten Chrysamin und Gelbholz eine bedeutende Rolle spielten.

Nähere Angaben siehe *Schultz:* Tabellen, *Friedländer* und *Richard Meyer:* Die Teerfarbstoffe, S. 1224ff., woselbst auch einige merkwürdige Azofarbstoffe der Malachitgrünreihe beschrieben sind. Siehe auch unter Alizaringelb FS bei den Triphenylmethanfarben.

Zusammenstellung der wichtigeren im vorstehenden Kapitel erwähnten D.R.P.

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Acetessigsäure-Anilid[1]	281449	XII. 340 (M.)
Azophorrot	85387	IV. 673 (M.)
Naphthalinsulfosäure	81039	IV. 678 (Becker)
Nitrosaminrot und Zusätze	78874	IV. 658/666 (B. A. S. F.)
Kupfer bei der Diazotierung von Amido-naphtholsulfosäuren	172446	VIII. 640 (G.)
	171024	VIII. 646 (G.)
Kupfer bei der Diazotierung von Kupfer-katalyt und Chlorzink	175593 178621 176618 184477	VIII. 648/653 (K.)
Kupfer bei der Diazotierung in Abwesenheit von Mineralsäuren	155083	VII. 405 (M.)
	189179	VIII. 654 (B.)
Diazonaphtholsulfosäure 1.2.4	156440	VIII. 656 (B.)
1.2.4-Amidonaphtholsulfosäure aus 1-Amido-2-4-Disulfosäure	160536	VIII. 657 (B.)
1-2.4-Amidonaphtholsulfosäure aus 2.4-Dichlor-α-Naphthylamin	153289	VII. 404 (B.) (P. Julius)
1-Chlor-2-Amido-5-Sulfonaphthalin	145906	VII. 400 (B.) (Julius)
Tetrazo-o-Phenolsulfosäure	158532	VIII. 139 (M.)
	78834	III. 43 (B.)
	148085	VII. 98 (M.)
Schützung der Amidogruppe bei der Kuppelung	217935	IX
Eriochromverdon A	224024	X. 844 (G.)
Amidoazobenzol	4186	I. 439 (By.)
Echtgelb	9384	I. 441 (Graeßler)
Brillantgelb S	21903	I. 442 (Dahl)
Metanilgelb	26462	I. 546
Nitrotropäolin	42276	I. 326
2.4-Dinitroanilin-γ-Säure	228795	X. 833 (By.)
Pigmentrot	146655	VII. 452
Sublimationsechte Farben	156156	VIII. 718
m-Nitro-p-Toluidin	20265	VIII. 725
m-Nitranilinorange	85387	IV. 673 (M.)
Naphthol AS	256999	XI. 462 (Gr. E.)
	262694	XI. 469
Echtorange	129539	VI. 1039 (M.)
Azofuchsin G	54116	II. 315 (By.)
Azofuchsin B	54116	II. 315 (By.)
Ponceau G	3229	I. 377 (M.) (B.) usw.
Orange G	3229	I. 377 (M.) (A.) (B.) usw.

[1]) Nur mit o-Substitutionsprodukten des Anilins, wie o-Toluidin, o-Chloranilin usw. erhält man gute Ausbeuten.

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Echtsäurefuchsin B	62368	III. 606 (By.)
Amidonaphtholrot G	180089	VIII. 721 (By.)
Chromotrop 2 R	69095	III. 588
Wollscharlach R	40571	I. 393 (Schöllkopf)
Ponceau 2 R	3229	I. 377 (A.) (B.) (M.) (By.) usw.
Azococcin 2 R	26012	I. 391 386 (A.)
Palatinscharlach A	3636	I. 386 (B.)
Ponceau 4 R	3229	I. 377
Orseille-Ersatz V	6715	I. 531 (P.)
Coccin C	7217	I, 379 (By.) (K.)
Azocochenille	40571	I. 393 (By.)
Coccin B	7217	.I 379 (M.)
	12451	I, 361 (M.)
Amidonaphtholrot 6 B	180089	VIII 721 (M.)
Chromotrop 6 B	75738	IV 742 (M.)
Viktoriaviolett 4 BS	70885	III. 598 (By.) (M.)
Erioviolett RL	220532	X. 832 (By.)
Lackrot P	128456	VI. 1078 (M.)
	282214	XII. 144 (G.)
Direktziehender Monoazofarbstoff	127141	VI. 952
Echtrot AV; Roccelin	5411	I. 358 (B.)
Croceinscharlach 3 BX	20402	I. 373 (By.) (K.)
	20760	I. 419 (B.)
Bordeaux S; Amarant	3229	I. 377 (M.) (C.) (M.) (A.)
Neu-Coccin O (M.); Neucoccin (A.); Cochenillerot A (B.)	3229	I. 377 (M.)
Echtrot C; Azorubin gut lichtecht	26012	I. 391 (B.) (L.)
Chromlack des Azorubin	66888	III. 791 (J.)
Chromotrop	69095	III. 588 (M.)
Echtrot BT	5411	I. 358 (B.)
Bordeaux B	3229	I. 377 (M.)
Krystallponceau 6 R	3229	I. 377
	36491	I. 381 (M.)
Doppel-Ponceau 4 R	5411	I. 358 (B.)
Palatinrot A	38281	I. 385 (B.)
Azobordeaux	40571	I, 393 (Sch.)
Chromotrop	69095	III. 588 (M.)
Doppelbrillantscharlach	22547	I. 414 (Bröner)
Doppelbrillant = Doppelscharlach extra.		
Lanacylviolett B	94288	IV. 715 (C.)
Sulfonsäureblau R	75571	IV. 717 (By.)
Litholrot R	112833	VI. 1032 (B.)
Säure von Tobias	74688	III. 440 (Dr. G. Tobias)
Brillantsulfonrot B	120081	VI. 865 (S.)
Polarfarben	286091	XII. 318 (G.)
Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7	127141	VI. 952 (By.)
	119828	VI. 952 (By.)
Freie J-Säure	122905	VI. 945 (By.)
Resorcinbraun A	18862	.I 453 (A.)

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Lederbraun	57429	III. 737 (Oehler)
Terracotta F	5870	II. 298 (G.)
Naphtholblauschwarz B	65651	III. 657 (C.)
Sulfonsäuremarken	214496	IX. 319 (By.)
Biebricher Scharlach	16482	I. 443 (M.)
Tuchscharlach G	16482	I. 443 (M.) (K.)
Croceinscharlach	18027	I. 364 (By.) (K.) usw.
Croceine verschiedener Art	36491	I. 381 (M.)
Ponceau 5 R	22038	I. 387 (M.)
Azosäureviolett	57021	III. 571 (By.)
Janusrot B	93499	IV. 819 (M.)
Neutralgrau G	3743	IV. 742 (A.)
Sulfonschwarz	92799	IV. 755 (B.)
Sulfoncyanin G	118655	VI. 847
Nerole	101274	V. 514 (A.)
	116351	VI. 853 (A.)
Naphthylaminschwarz D	50907	II. 316 (C.)
Diaminogenblau BB	127362	VI. 997 (C.)
Diaminogen B extra	79910	IV. 733 (C.)
Sambesireinblau 4 B	126174	VI. 1001 (A.)
Benzoechtscharlach	122904	VI. 954 (By.)
Thioharnstoff	126133	VI. 956 (By.)
Rosanthren I. Typus	151017	VII. 439 (Ciba)
	170045	VIII. 174
Rosanthren II. Typus	214658	IX. 401 (Ciba)
Brillantscharlach Typus C	165127	VIII. 168 (By.)
	165126	VIII. 188 (By.)
	166903	VIII. 695 (By.)
Benzoechtscharlach, verschiedene Marken	122904	VI. 954 bis 962 (By.)
	126133	
	126801	
	128195	
	132511	
	133466	
Benzoechtscharlach	208968	IX. 297 (M.L.B.)
	214798	IX. 297 (M.L.B.)
Diaminazoscharlach 4 A	191024	IX. 403
	180031	VIII. 183 (C.)
Dihydroimidazol	209110	IX. 405 (C.)
Thiazol	165126	VIII. 186 (By.)
Bis-Triazol	248383	XI. 443 (Agla)
Rosanthrene	146375	VII. 435 (Ciba)
Diazolichtgelb	250342	X. 1329 (By.)
Benzolichtrot	25375	X. 896 (By.)
Diazolichtscharlach	268791	XI. 396 (By.)
	366530	XIV. 990 (By.)
Echtlichtblau FFG	121094	VI. 199 (By.)
Brillantbenzoviolett 2 RL	198102	IX. 385 (By.)
Benzolichtblau B	198102	

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Benzolichtblau	247308 249628	X. 883 (By.) X. 888 (By.)
Acetyl-H-Säure	200115	IX. 387 (By.)
Benzoechtblau	121421	VI. 948 (By.)
Naphthogenblau 2 R	163321	VIII. 683 (C.)
Formyl-acetyl-Oxalyl-Diamine	222931 222890	X. 885 (Agfa) X. 886 (Agfa)
m-Phenylendiaminfarben	42814	II. 446 (Bülow)
Paraschwarz R	214352	IX. 368 (By.)
m-Toluylendiamin	131986 131987	VI. 1008 (M.) VI. 1008 (M.)
Von m-Phenylendiamin das Monoglycin	205251 206954	IX. 368 (By.) IX. 371 (By.)
Columbiablau-Marken	222931 222890	X. 885 (A.) X. 887 (A.)
Aminohydrochinondimethyläther	229303	X. 887 (A.)
Naphthylendiaminfarben	61174 3641	III. 483 (C.) III. 728 (C.)
Naphthylenviolett und Diamincatechu	62075	III. 726 (C.)
Baumwollgelb G	46737	II. 450 (B.)
Benzolichtrubin	131513 129388	VI. 968 (By.) VI. 968 (By.)
Diphenylechtschwarz G	114634	VI. 1027 (G.)
Benzolichtfarben	238856 241227	X. 882 (By.) X. 882 (By.)
Benzolichtgelb RL	216666	IX. 372 (By.)
Plutoformschwarz	33020	XI. 427 (By.)
Azorubin	26012	I. 391
Chromierte Azorubine	66888	III. 791 (J.)
Alizaringelb 2 G	44170	II. 323 (M.)
Eriochromgelb G	46203	II. 324 (M.)
Alizaringelb R	46203	
Eriochromphosphin R	226242	X. 836 (G.)
Alizaringelb 4 G	84772	IV. 790 (A.)
Alizaringelb; Eriochromgelb S	4787	III. 649 (Dahl)
Beizengelb	271445	XI. 395 (G.)
Chromocitronin	35040	XI. 395 (DH.)
Eriochromflavin A	278613	XII. 323 (G.)
Chrombraun	127419	VI. 907 (M.)
Anthracenbraun	124791	VI. 906 (M.)
Metachrombraun	118013	VI. 917 (A.)
Chrombraun R	127419	VI. 907 (M.)
Azochromin	81109	IV. 717 (G.)
Gallusbraun	65236 71368	III. 56 (G.) III. 57 (G.)
Chrombordeaux B	78409	IV. 785 (Dr. Erdmann)
Chrombordeaux RG	169587	VIII. 579 (St. Denis)
Eriochromrot B	165743	VIII. 663 (G.)
Diaminechtrot F	57857	V. 955 (C.)

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Palatinchromschwarz 6 B	171024	VIII. 640 (G.)
	177925	VIII. 671 (G.)
Eriochromblauschwarz R	156460	VIII. 656 (B.)
Chromkupferblau F	182852	VIII. 659 (G.)
Eriochromblauschwarz B	181326	VIII. 666 (G.)
Chromolive X	142153	VII. 387 (Dahl)
Chromgrün A	110619	V. 527 (A.)
	110711	V. 528 (A.)
Eriochrom Verdon	201377	IX. 351 (G.)
	224024	X. 844 (G.)
Diamantgrün B	51504	II. 325 (By.)
Diamantschwarz PV	157786	VII. 411 (By.)
Säurealizarinschwarz SE	147880	VII. 392 (M.)
Eriochromschwarz A	169683	VIII. 673 (G.)
Granitschwarz	113241	V. 526 (A.)
Diamantschwarz F	51504	II. 325 (By.)
Diamantschwarz	149106	VII. 385 (C.)
	177622	VIII. 590 (C.)
	167257	VIII. 588 (C.)
Kongorot	28753	I. 470 (A.)
Dichlorbenzidin	94410	IV. 73
Benzidindisulfosäure	27954	I. 495 (By.)
2.2'-Dichlorbenzidin	196989	IX. 313 (By.)
Chrysamin G	31658	I. 465 (By.)
Toluylenorange	40905	I. 467 (K. Ohler)
o.o'-Benzidindisulfosäure	80973	IV. 855 (B.)
Kongorot	28753	I. 471 (P. Böttiger) (A.)
Benzopurpurin 4 B	35615	I. 473 (A.)
	38802	I. 488 (By.)
△-Purpurine	42021	I. 479 (By.)
Toluylenrot RT	2572	V. 599 (Gr. E.)
Benzoazurin	38802	I. 488 (By.)
Bordeaux extra	28753	I. 470 (By.)
Sulfonazurin D	27954	I. 495 (By.)
Dianisidinblau	80409	IV. 686 (M.)
Diaminviolett N	55648	II. 397 (C.)
Oxaminviolett u. a. m.	75469	III. 690 (B.)
Diaminschwarz	53799	II. 398 (By.)
Diaminblau 2 B	74593	III. 684 (C.)
Diaminreinblau	74593	III. 684 (C.)
Zwischenverbindungen von Benzidin-	41095	I. 476 (A.)
farben	74593	III. 684 (C.)
Benzoorange R	44797	II. 349 (By.)
Diaminbraun M	57857	V. 955 (C.)
Diphenylbraun BN	103149	V. 576 (G.)
Kongoorange	41095	I. 476 (A.)
Diaminscharlach	54084	II. 384 (C.)
Toluylenorange G	47235	II. 353 (Oehler)
Anthracenrot	72867	III. 643 (J.)
Diphenylechtgelb	57095	III. 749 (Dahl & Co.)

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Diamin(blau)schwarz	68462	III. 674 (M.)
Diphenylblaurot	190694	IX. 366
Diamingrün B	66351	III. 677 (C.)
Diamingrün G	71302	III. 678 (C.)
Diphenylgrün B und Chloraminerün B	112820	VI. 1004 (C.)
Columbiagrün A	P. A. 3574	IV. 948 (A.)
Polyphenylblau; Chloraminblau	112820	VI. 1005 (C.)
Kongobraun G	46501	II. 371 (A.)
Nitrazolbehandlung	97933	V. 482 (C.)
Formaldehyd Nachbehandlung bei Diaminfarben	114634	VI. 1027 (G.)
Direkttiefschwarz EW extra	153557	VII. 430 (Sch.)
Anilin	8974	VII. 425 (A.)
Kongoechtblau R	57444	III. 697 (A.)
Direktindigoblau	83244	IV. 972 (J.)
Benzoolive	65480	III. 657 (By.)
Trisulfonbraun B	114638	VI. 1025 (Sandoz-Böniger)
Benzograu S	57331	III. 652 (By.)
Rouge de St. Denis	44045	II. 436
	44554	II. 437
Nitrazol	216685	IX. 374 (By.)

Siebentes Kapitel.

Carboniumfarbstoffe.

(„Chinoide“ Farbstoffe des Di- und Triphenylmethans.)

Die Carboniumfarbstoffe bilden heute eine abgeschlossene Gruppe, welche die am lebhaftesten gefärbten Verbindungen umfaßt, die größere technische Bedeutung haben.

Entdeckt wurden diese Körper durch *E. Verguin* im Jahre 1858, nachdem schon *v. Reichenbach* und *A. W. v. Hofmann* derartige stark gefärbte Verbindungen beobachtet hatten. Durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf rohes Anilin des Steinkohlenteers der Gasfabriken entstehen, wie man heute weiß, Derivate des Triphenylmethans, welche den Techniker und Chemiker in gleichem Maße interessieren.

Während die technischen Methoden zur Darstellung der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe wahrscheinlich abgeschlossen sind, kann man das gleiche noch nicht von den Theorien sagen, welche sich mit der Konstitution und Farbe dieser Körper befassen. Immerhin scheinen sich auch hier die Ansichten abzuklären, so daß strenge genommen nur noch Punkte von untergeordneter Bedeutung zur Diskussion stehen, die, wie es zu gehen pflegt, um so regere Meinungsäußerungen rufen. Es kann

jedoch behauptet werden, daß alle diese physikalisch-chemischen Diskussionen keinerlei Einfluß auf die technische Entwicklung hatten, indem einzig die eigentlichen Konstitutionsbestimmungen befruchtend wirkten. *Rosenstiehl* hat somit weit größere technische Verdienste, als alle andern Forscher zusammengenommen, womit natürlich der rein wissenschaftliche Wert dieser enormen Arbeit nicht betroffen wird. Es war wichtig die Verkettung der einzelnen Atome zu erkennen, um eine planmäßige Arbeit der Techniker zu ermöglichen.

Grundlegend waren die Untersuchungen *A. W. v. Hofmanns*[1]), welcher zeigte, daß die Bruttoformel des Fuchsins $C_{20}H_{19}N_3$ ist, und der den ersten Triphenylmethanfarbstoff richtig als Triamin erkannte. Die Ansichten *Kékulés*, *Caros* und *Graebes*[2]) waren nicht geeignet, Licht in die Sache zu tragen und erst *Rosenstiehl*[3]) stellte für die Farbbasen Formeln auf, die im wesentlichen als richtig erkannt worden sind. *Rosenstie* betrachtet das Fuchsin (auch Rosanilin genannt) als das Salz des Triamidotriphenylcarbinols, und das farblose (weiße) Leukanilin einfach als Triamidotriphenylmethan. Es ergeben sich aus diesen Überlegungen folgende einfache Formelbilder:

I.	II.	III.
NH_2	NH_2	NH_2
NH_2 —C—H	NH_2 —C—OH	NH_2 C Cl
NH_2	NH_2	NH_2
Smp. 148°		
Leukanilin (farblos)	Carbinol (farblos)	Fuchsin; ein Salz, farbig.

Otto und *Emil Fischer*[4]) konnten durch direkten Ab- und Aufbau die *Rosenstiehl*sche Annahme einwandfrei beweisen.

In bezug auf I und II bestehen heute keinerlei Meinungsverschiedenheiten, dagegen ist die Formel III noch strittig. Sie wurde hier als komplexes Salz geschrieben, da das Chlor ionisiert ist und die Salze stark dissoziiert sind[5]).

Man hat versucht das unerwartete Auftreten der Farbe bei der Salzbildung aus dem farblosen Carbinol dadurch zu erklären, daß man annahm, es werde einer der drei Benzolkerne chinoid, und ein außerordentlich großes Material ist zusammengetragen worden, um diese Formel zu beweisen:

---

1) Proc. Royal Soc. **12**, 2; **13**, 9 u. J. f. pr. Chem. **77**, 190 (1859) u. 87 226 (1862).
2) Vgl. B. **11**, 117 (1878). 3) Bull. Soc. chim. Paris 9 (3), 117; **B. 9**, 442.
4) A. **194**, 286 (1878). B. **11**. 1076 (1878). B. **12**. 2348 (1879). **B. 13**, 2204 (1880). B. **26**, 2222 (1893).
5) S. *Miolati*, Gz. Chim. Ital. **25** (II) (1895).

IV.

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ H_2{=}N{=}\langle\quad\rangle{=}C\!\!<\!\! \\ \vdots \\ Cl \\ NH_2 \end{array}$$

Formel von *Nietzki, Hantzsch, Kehrmann* usw.

Das ganze optische Verhalten kann, je nach dem Standpunkte, den man einnimmt, in dieser oder in anderer Weise gedeutet werden, und erst in neuester Zeit scheinen sich auch hier die Ansichten zu nähern. Die Formel III wird besonders von *Hantzsch* als ganz unzureichend bezeichnet, um die starke Färbung der Fuchsine zu erklären, und er ist der Meinung, daß unbedingt an einer chinoiden Formulierung festgehalten werden müsse. Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß das experimentelle Material nicht ausreicht, um die eine oder die andere Auffassung zwingend zu beweisen, und es ist möglich, daß keine der notierten Formeln richtig ist.

Miolati hat in einer ausgezeichneten Arbeit (loc. cit.) bewiesen, daß man das Fuchsin nicht als Ammoniumsalz schreiben dürfe, und er stellt fest, daß nur ein Ausdruck, der dieser Tatsache Rechnung trägt, befriedigen könne. Die Verfechter der chinoiden Formel stützen sich auf die optischen Beobachtungen und auf die Tatsache, daß das Cyanid des Rosanilins farblos ist. Sie übersehen aber, daß das Cyanid im Gegensatz zum Chlorid gar kein Salz ist und daher sicher wie folgt geschrieben werden muß:

V.

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \quad >\!\!-C-CN. \\ NH_2 \end{array}$$

Es bleibt also zu untersuchen, ob die Salzformel des Fuchsins den Forderungen der *Hantzsch*schen Hypothese gemäß formuliert werden kann. *Kehrmann* [1]) schlägt vor, daß man bei ähnlichen Farbstoffen eine Kom-

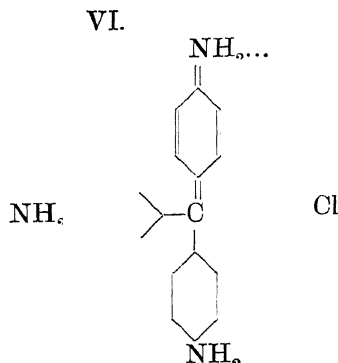
[1]) Helvetica Chim. Acta 4 527 ff., (1921).

plexform VI wähle, gleichzeitig aber ausdrücke, daß das Elektron vom Stickstoff abgegeben werde, z. B.

VI.

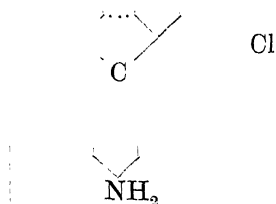
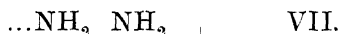
NH_2...

NH₂ C Cl

NH_2

Die ... Linie deutet an, daß das Anion mit dem Stickstoffatom und nicht mit dem Komplex als Ganzes verknüpft sei, eine Forderung, die möglich erscheint. Diese Auffassung erinnert an die neuen Beobachtungen *Hantzschs*, der gezeigt hat, daß gewisse Derivate des Triphenylmethans sicher Carboniumsalze sind[1]), wobei er immer an der chinoiden Formel der Farbstoffe festhält. Es ist demnach möglich, die Triphenylmethanfarbstoffe als Komplexe zu schreiben, wobei ein Kern chinoid ist und dabei mit einem andern nicht chinoiden ein „inneres" merichinoides Gebilde ergibt, welches der eigentliche Träger der intensiven Lichtabsorption wäre:

...NH_2 NH_2 VII.

C Cl

NH_2

Anmerkung Es ist leicht zu zeigen, daß drei Amidogruppen im Fuchsin vorhanden sein müssen, weil es gelingt, die Trisazoverbindung nicht nur aus dem Leukokörper (Triamidotriphenylmethan), sondern auch, wie *P. Julius* gefunden hat, aus dem Fuchsin herzustellen. Diese Azoverbindung kuppelt energisch z. B. mit Salicylsäure und gibt einen chromierbaren Farbstoff, der unter dem Namen Alizaringelb FS bekannt ist. Er färbt auf chromierter Wolle ein ziemlich echtes, aber nicht sehr lebhaftes Gelb, und ist wegen seiner Schwerlöslichkeit, und weil andere Azofarbstoffe billiger sind, heute nicht mehr anzutreffen. (Frdl. III, 645.) DRP. 58893 (1891), erloschen 1895.

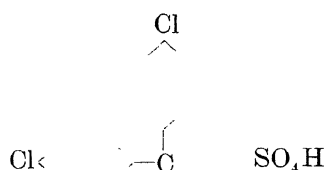
Auch andere unbedeutende Azofarbstoffe der Diphenylmethanreihe sind bekannt, wie z. B. die Disazofarbstoffe aus Phenyl-Diamido-Dixylylmethan und β-Naphtholdisulfo-

[1]) Ber. 54, 2569, 2573 (1921). *Hantzsch* unterscheidet folgende zwei Formeln z. B. $ClC(C_6H_5)_3$ farblos und $[C[(C_6H_5)_3]Cl$ farbig.

säure R. Dieser Farbstoff, Baumwollponceau oder Zinnoberscharlach GR dient in geringem Maße zur Herstellung von lebhaften Farblacken. Auch der einfachere Farbstoff aus Diamidodixylylmethan (aus Formaldehyd und m-Xylidin) wird hergestellt. (*Beyer* und *Kegel*, Farbenfabriken) Zinnoberscharlach BF D.R.P 43644, I, 528, *Hoffmann*, 1887.

Die Formel III würde dadurch genauer umschrieben, nur ergibt sich sofort eine große Schwierigkeit, da dann nicht einzusehen ist, wieso die von *v. Baeyer*[1]) untersuchten Triphenylmethanverbindungen kein ionisiertes Chlor (Jod) enthalten. Das Trichlortriphenylcarbinol gibt nämlich intensiv gefärbte schwefelsaure Salze, die unbedingt leicht Halogen als Ion erkennen lassen müßten, wenn eine chinoide Umlagerung einträte:

VIII. Cl HSO$_3$O Cl IX.

Cl< —C SO$_4$H ??!

Cl Cl

Auch die Trianisylcarbinolsalze geben derartige stark gefärbte Sulfate, obschon man hier ebensowenig eine Chinonbildung annehmen kann. Es ist aber zu bemerken, daß gerade diese Salze nicht die tiefen Farben der eigentlichen Chinhydrone zeigen.

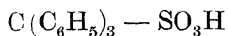
Je tiefer man in die Materie eindringt, desto komplizierter und unbefriedigender werden die Formelbilder, und eine Formel, wie sie VII darstellt, kann unmöglich ein ernsthafter Versuch genannt werden, um Dinge zu erklären, für welche die sehr unvollkommene chemische Zeichensprache leider durchaus ungenügend ist. Ich werde aus diesem Grunde in diesem Lehrbuche nur die Formel III verwenden, da sie wenigstens nicht mehr aussagt, als man heute mit Sicherheit weiß.

Das Fuchsin und seine Analogen haben die Fähigkeit, sich mit schwefliger Säure (SO_2) zu einer leichtlöslichen Verbindung zu vereinigen. Diese ist farblos und wird als „Fuchsin-schweflige Säure"[2]) bezeichnet. Sie wird durch Mineralsäure wieder in Fuchsin und SO_2 zurückverwandelt. Es dürfte schwer sein, die glatte Rückbildung des Farbstoffes aus der chinoiden Ammoniumsalzformel zwanglos zu erklären, denn alles, was wir von Chinonen wissen, würde dahin deuten, daß durch Einwirkung von SO_2 auf ein solches das Hydrochinon entstände, das sich nicht ohne Oxydationsmittel in das Chinon zurückverwandeln läßt. Der einfachste Vertreter dieser Fuchsin-schwefligen Säuren ist von *Baeyer*[3]) dargestellt

---

[1]) B. **33**, 278, 2848 (1900). B. **37**, 3434 (1904). B. **38**, 569 (1905).
[2]) Vgl. auch *Caro*: B. **13**, 2343 (1880). *Schiff*: Ann. **144**, 45. *Schmidt*: B. **14**, 1848 (1881); B. **33**, 289 (1900).
[3]) Ber. **35**, 3013 (1902). Gesammelte Werke II, 880 ff.

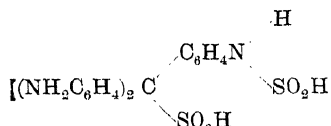
worden und er gibt ihm die Formel:

$$C(C_6H_5)_3 - SO_3H$$

(entsteht aus Triphenylcarbinol und Natriumbisulfit innerhalb eines Monats. Salzsäure spaltet beim Erwärmen SO_2 ab unter Rückbildung des Carbinols).

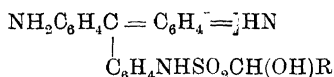
Es läge also eine Sulfosäure vor, farblos, analog dem farblosen Cyanid.

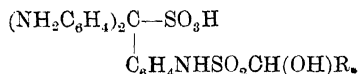
Neuere Untersuchungen von *Wieland*[1]) haben nun gezeigt, daß die Fuchsin-schweflige Säure nicht eine einfache Fuchsinleukosulfosäure ist, ähnlich dem von *Baeyer* dargestellten Derivat loc. cit., sondern erst aus dieser erhalten wird durch weitere Addition eines Moleküls SO_2.

Es entsteht eine N-Sulfinsäure der Fuchsinleukosulfosäure

$$[(NH_2C_6H_4)_2C \begin{matrix} \diagup C_6H_4N \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown SO_2H \end{matrix} \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$$

Daraus wird durch Aldehyde nicht das gewöhnliche Fuchsin gebildet, wie oft angenommen wurde, sondern es bildet sich ein neuer Farbstoff, der in der Nuance wohl dem Fuchsin ähnlich, nicht aber identisch ist (vgl. auch D.R.P. Prud'homme)[2]).

Wieland gibt ihm folgende Formel

$$\begin{matrix} NH_2C_6H_4C = C_6H_4 = HN \\ | \\ C_6H_4NHSO_2CH(OH)R \end{matrix}$$

oder nicht chinoid vielleicht

$$\begin{matrix} (NH_2C_6H_4)_2C-SO_3H \\ | \\ C_6H_4NHSO_2CH(OH)R. \end{matrix}$$

Die Eigenschaft der Carbinole, sich mit SO_2 zu verbinden, hat es ermöglicht, darauf ein technisches Verfahren zur Fuchsinfabrikation zu gründen (siehe Fuchsin).

Weitere Formulierungen sollen hier gar nicht berücksichtigt werden, da sie einer ernsthaften Kritik nicht standhalten. So halte ich den *von Baeyer*schen Vorschlag, die Carboniumvalenz durch einen Zickzackstrich anzudeuten, lediglich für eine andere Art der *Werner*schen Formulierung. Auch die oft gebrauchten Ausdrücke Halochromie u. a. sind abzulehnen, indem sie ja einfach auf griechisch (*salzfarbig*) ausdrücken, was wir gesehen haben, ohne etwas Neues zu sagen. Eine gute Zusammenstellung der zahlreichen Ansichten und Vorschläge findet man in dem Werke von *Henrich*, „Theorien der Organischen Chemie", ferner in *Winther* II, S. 27—32 und in der Dissertation von *Hartmann Köchlin*, Zürich (1920).

Für das Studium der Anschauungen über die Konstitution der Carboniumsalze sind besonders die Arbeiten *Adolf v. Baeyers* ganz unentbehrlich. Sie finden sich in seinen gesammelten Werken II. Band, Abt. XV, S. 849—1014. Auch die wichtigen Arbeiten *Gombergs* über das Triphenylmethyl seien erwähnt, sowie die Untersuchungen von *Arthur Hantzsch*, die sich in erster Linie mit dem optischen Verhalten der Triphenylmethanderivate befassen.

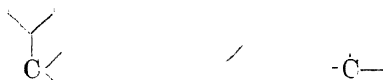
In diesem Buche sollen die einfachsten Formeln verwendet werden, da diese eine gute Übersicht erlauben, ohne daß deswegen die andern Auffassungen abgelehnt würden.

---

[1]) B. 54, 2527 (1921). [2]) Prud'homme D.R.P. 105 862 V, 192.

Bildungsweisen der Carboniumfarbstoffe.

Es gibt eine sehr große Zahl von Bildungsweisen der Carboniumverbindungen, von denen eine Anzahl auch technische Bedeutung haben. Eine erschöpfende Zusammenstellung gibt Dr. *Adolf Winther* in seiner ausgezeichneten „Zusammenstellung der Patente“ auf Seite 21—27 (II. Teil) und es kann sich hier nur darum handeln, die technisch wichtigen Methoden zu besprechen.

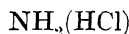
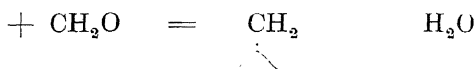
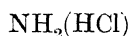
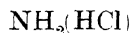
Man unterscheidet zwei Hauptgruppen von Carboniumfarbstoffen, nämlich Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe:

Die technischen Methoden, welche zur Gewinnung dieser Verbindungen benutzt werden, sind folgende:

1. Man stellt zuerst ein Diphenylmethanderivat dar, welches darauf durch geeignete Methoden in den gewünschten Farbstoff übergeführt wird. Folgende Arbeitsweisen kommen in Betracht:

a) Diamido-Diphenylmethan wird aus Anilin und Formaldehyd erzeugt:

$NH_2(HCl)$

$NH_2(HCl)$ $+ CH_2O = CH_2$ H_2O

$NH_2(HCl)$

Smp. 87°.

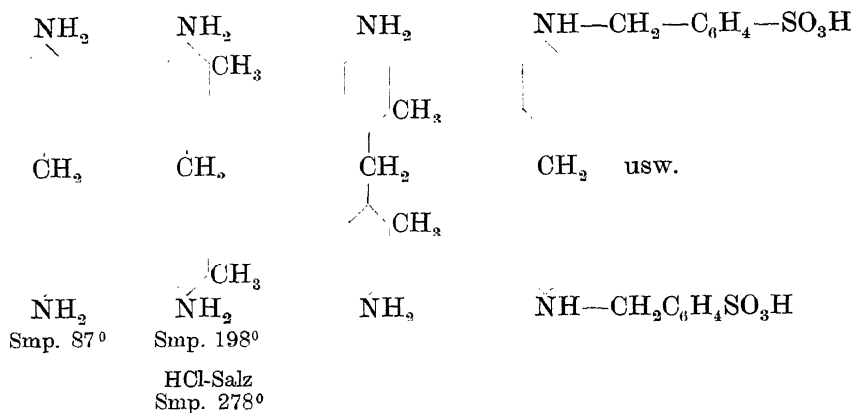
Die Bildung derartiger Körper verläuft quantitativ, wenn man stoechiometrische Mengen in verdünnter saurer wässeriger Lösung ungefähr 10 Stunden kocht[1]. Diese Reaktion läßt sich auf Amine sowie deren Sulfosäuren anwenden, aber nur, wenn diese nicht in p-Stellung zum Amin substituiert sind. Auf diese Weise erhält man die Diphenylmethanbasen aus:

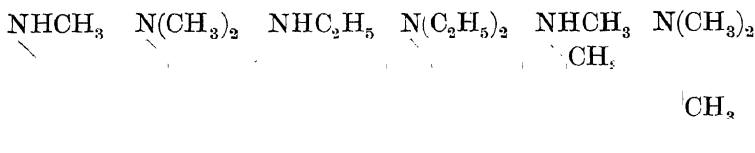
[1]) Sulfanilsäure bewirkt, in Mengen von 1—5 % zugesetzt, eine enorme Beschleunigung der Kondensation. Oft arbeitet man besser bei niedrigerer Temperatur; auch ameisensauer.

Anilin, o- und m-Toluidin, sowie aus sulfurierten Benzylanilinderivaten[1]):

NH_2 | NH_2 / CH_3 | NH_2 / CH_3 | $NH—CH_2—C_6H_4—SO_3H$

CH_2 | CH_2 | CH_2 / CH_3 | CH_2 usw.

NH_2 Smp. 87° | CH_3 / NH_2 Smp. 198°, HCl-Salz Smp. 278° | NH_2 | $NH—CH_2C_6H_4SO_3H$

Die Reaktion verläuft ebenfalls glatt bei den mono- und dialkylierten Anilinen und seinen Homologen. Wichtig sind das Mono- und Dimethylanilin, das Mono- und Diäthylanilin sowie das o-Mono und m-Mono- und Dimethyltoluidin sowie das Diphenylamin[2]).

$NHCH_3$ $N(CH_3)_2$ NHC_2H_5 $N(C_2H_5)_2$ $NHCH_3$ / CH_3 $N(CH_3)_2$ / CH_3 NH

Die Phenolderivate erhält man durch Erwärmen von Phenolen mit der berechneten Menge Formaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure, ebenso die den Phenolen entsprechenden Carbonsäuren. Wichtig als Ausgangsmaterialien sind Phenol, Salicylsäure und o-Kresotinsäure (Aurine).

b) Substituierte Benzophenone lassen sich ebenfalls in Carboniumfarbstoffe überführen. Man stellt diese Verbindungen durch Einwirkung von Phosgen ($COCl_2$) auf die Amine dar. Wichtig ist das *Michler*sche Keton:

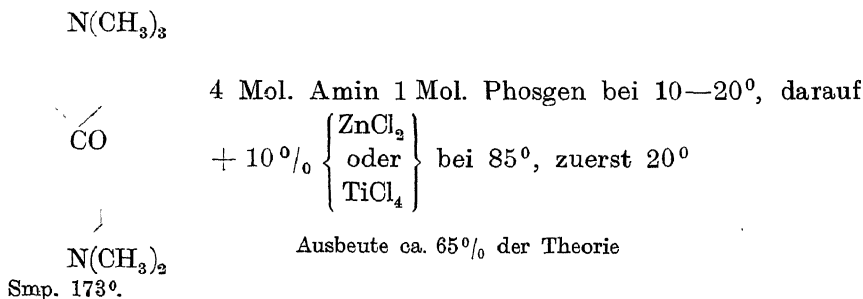
$N(CH_3)_3$

CO

$N(CH_3)_2$

Smp. 173°.

4 Mol. Amin 1 Mol. Phosgen bei 10—20°, darauf $+ 10\,\% \left\{ \begin{matrix} ZnCl_2 \\ \text{oder} \\ TiCl_4 \end{matrix} \right\}$ bei 85°, zuerst 20°

Ausbeute ca. 65% der Theorie

B. 9, 400, 716 (1876). B. 20, 2844 (1887).

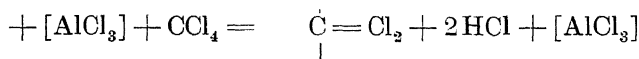
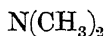
Siehe Krystallviolett und Säureviolett 6 BN.

[1]) Vgl. D.R.P. 53937 M. II. 53. D.R.P. 55565 M. II. 54 (P.A.C. 4640).

[2]) Tertiär substituierte o-Toluidine lassen sich nicht mit Aldehyden kondensieren.

Man erhält diesen Körper auch bei der Darstellung des Auramins nach der *Sandmeyer*schen Methode als Nebenprodukt (s. d.). Diese Darstellungsart ist die billigste[1]).

Das Chlorid der *Michler*schen Ketone entsteht auch nach der *Heumann*schen Methode[2]) als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Tetrachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + [AlCl_3] + CCl_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C{=}Cl_2 + 2\,HCl + [AlCl_3]$$

Dieses Ketochlorid ist so unbeständig, daß es sich sofort mit mehr Amin in den Triphenylmethanfarbstoff verwandelt (Seidenblau V. E.[3]), s. d.).

Die anderen Methoden zur Gewinnung von Diphenylmethanbasen haben keinen technischen Wert. Die Formaldehydmethode wurde zuerst bei der Darstellung des Neu-Fuchsins (s. d.) verwendet, und man nennt daher diese Arbeitsweise meist die „Neu-Fuchsin-Methode" oder nach dem Erfinder die *Homolka*sche Synthese.

Überführung der Diamidodiphenylmethanderivate in Carboniumfarbstoffe.

Durch Einführung eines Iminrestes in das Diamidodiphenylmethanmolekül entstehen Diphenyl-carbonium-Farbstoffe, eine kleine, aber technisch interessante Gruppe, deren Hauptvertreter das Auramin O ist.

Das einzige Amin, welches hierfür in Frage kommt, ist das Ammoniak. Man stellte das Auramin sowohl aus dem Keton als auch aus der Diphenylmethanbase dar (s. unter Auramin).

Durch Einführung eines dritten Arylrestes entstehen Triphenylmethanderivate, die man technisch auf verschiedenen Wegen aus Diphenylmethanderivaten erhalten kann.

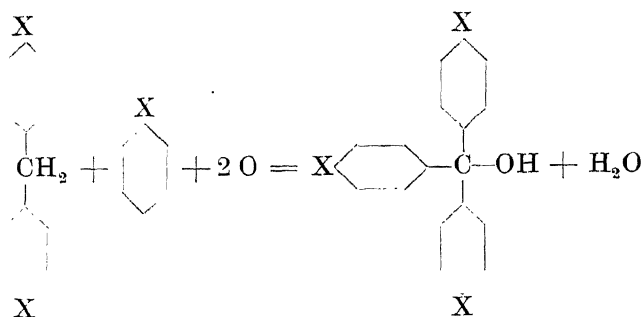
a) Gemeinsame Oxydation einer Diamidodiphenylmethanbase mit einem Amin [Methode von *v. Weinberg* und *M.L.B.* (*Höchst*)] [4]).

[1]) Reines *Michler*sches Keton erhält man leicht durch Hydrolyse des Auramins mit heißer verdünnter Salzsäure. Diese Darstellungsart ist ebenfalls technisch.

[2]) D.R.P. 66511; 68976; *Heumann*, III, 102 und *Ciba* CCl_4 + α-Oxynaphthoësäure (XIV, 726/727) sowie Benzotrichlorid + α-Oxynaphthoësäure, D.R.P. 355115 (1921 Jan.) und D.R.P. 356772 (62339 III. 117) siehe unter Aurinen.

[3]) (V.E. = Viktoriablau Ersatz.)

[4]) D.R.P. 62339 M. III. 117. E.P. 20678/89.

$$CH_2(C_6H_4X)_2 + C_6H_5X + 2\,O = X{-}C_6H_4{-}C(OH)(C_6H_4X)_2 + H_2O$$

Als Oxydationsmittel benutzt man CrO_3, Nitrobenzol und Eisensalze, oder Arsensäure usw. (siehe auch *Coupiers* Fuchsinschmelze, Säureviolett 5 B u. a. m.).

b) Vorgängige Oxydation des Diamidodiphenylmethans zum Benzhydrol, oder Reduktion des „Ketons" zum Benzhydrol und darauffolgende Kondensation zum Leukofarbstoff mit einem Amin:

X

CH₂ Pb

X

X

CHOH („Benzhydrol")

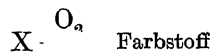
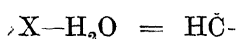
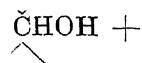
X

Zn + HCl

CO

X

X

$$\text{CHOH} + \quad X - H_2O = \text{HC}\text{-} \quad X \xrightarrow{O_2} \text{Farbstoff}$$

„Leukofarbstoff"

Siehe Naphthalingrün S. 235, Wollgrün und Säureviolett 5 B S. 237, 255.

Sehr wichtig ist, daß man bei dieser zweiten Methode, welche von *Traugott Sandmeyer* stammt, nicht nur Benzolamine mit dem Benzhydrol kondensieren kann, sondern auch Sulfo- und Oxyderivate des Naphthalins (Naphthalingrün verschiedenster Art). Die *Sandmeyer*sche Methode ist allgemeiner anwendbar, wird aber von der *v. Weinberg*schen in vielen Fällen an Einfachheit und besseren Ausbeuten übertroffen.

Während man die Diphenylmethanderivate, welche Amidoreste enthalten, leicht in Farbstoffe überführen kann, braucht es zur Darstellung von hydroxylierten Triphenylmethanfarbstoffen etwas energischere Mittel als CrO_3, MnO_2 oder PbO_2 in wässeriger Lösung. Hier muß man entweder die *Heumann*sche Methode ($CCl_4 + AlCl_3$) oder + Cu (*Ciba* 1922; vgl. S. 239, Naphthochromfarben) oder die modifizierte *Sandmeyer*sche Methode anwenden, bei welcher man die Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure vornimmt (s. Aurine; Eriochromazurol B)[1].

c) Darstellung der Farbstoffe aus Arylketonen:

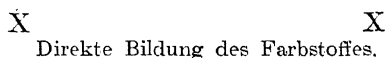
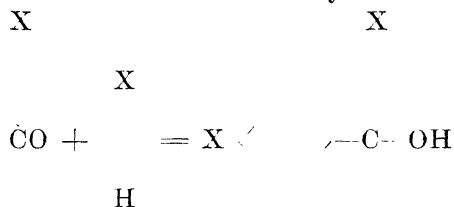
X X

X

CO + = X —C— OH

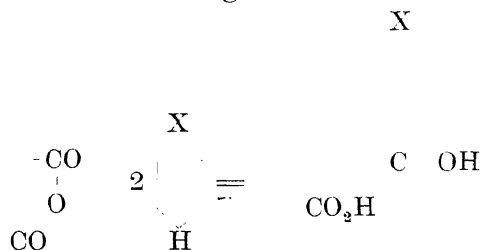
H

X X

Direkte Bildung des Farbstoffes.

Diese Methode ist wichtig zur Gewinnung des Krystallvioletts[2]. Auramins und auch zur Darstellung der Phthaleïne:

X

X

-CO C OH
2 =
O CO_2H
CO H

X

Phthalsäureanhydrid reagiert in diesem Falle als cyclisches Keton.

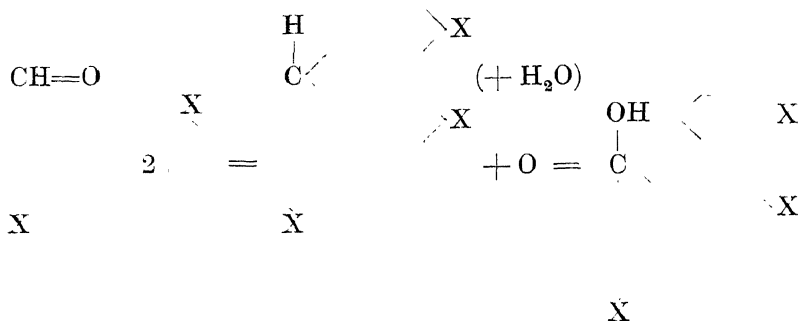
d) Darstellung der Farbstoffe aus aromatischen Aldehyden und Oxydation des Leukokörpers. Diese Methode ist die älteste und führte schon 1858 zur Entdeckung des Fuchsins durch *E. Verguin*. Es ist dabei vom wissenschaftlichen Standpunkte aus gleichgültig, ob man den Aldehyd schon fertig in das Reaktionsgemisch einführt (Malachitgrün,

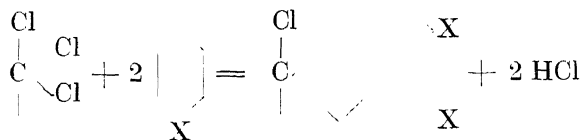
---

[1]) Die einfachsten Aurine erhält man auch aus Oxalsäure und Phenolen in konz. Schwefelsäure. siehe Dr. *R. Meyer*: Farbstoffe, S. 243.

[2]) D.R.P. 27789 I. 80, vgl. 26016 u. 29943. [B.] I. 78. 79ff.. [Krystallviolett] sehr wichtiges Patent.

Xylenblau, Xylenrot, Erioglaucin. Patentblau usw.), oder ob man ihn erst während der Reaktion aus einem substituierten Toluol erzeugt (Fuchsin).

H X
CH=O C (+ H_2O)
X X OH X
2 = + O = C
X X X
X

e) Darstellung der Farbstoffe aus einem „Benzotrichlorid" und einer aromatischen Base (Malachitgrün):

Cl Cl X
Cl
C Cl + 2 = C + 2 HCl
X X

Neben diesen 5 Methoden, von denen a) und b) auch als zusammengehörig betrachtet werden können, gibt es noch über 20 andere, welche aber technisch bis heute keinen Wert haben, obschon sie durch eine ganze Reihe von Patenten geschützt wurden. (Siehe *Winther* II, S. 21—27.)

Eigenschaften der Carboniumfarbstoffe.

Die Farbstoffe des dreiwertigen Kohlenstoffs zeichnen sich durch scharfe Absorptionsbanden aus, so daß viele Carboniumfarbstoffe unserem Auge als fast monochromatisch erscheinen. Mit keiner anderen technischen Farbstoffgruppe gelingt es, so lebhafte (reine) Färbungen zu erzeugen, ausgenommen einige Vertreter der ebenfalls ungesättigten Azine und Oxazine, sowie einige saure Anthrachinonfarbstoffe.

Dagegen nehmen in bezug auf Ausgiebigkeit (Deckkraft, „Stärke") diese Körper keine Sonderstellung ein. (Siehe die Bemerkungen über „Die Stärke der Farbstoffe", S. 28). Nur der bis jetzt noch etwas hohe Preis der patentierten Säurealizarinfarben hat es verhindert, daß das Fuchsin, Malachitgrün und die Anilinblau nicht noch mehr zurückgedrängt wurden, indem die Alizarinfarben gleicher Nuance, wie Alizarinrubinol, Alizarincyaningrün und die Alizarinreinblau und deren Analoga bei fast gleicher Reinheit bedeutend lichtechtere und meist auch alkaliechte Töne ergeben. Die näheren Gründe, warum auch da, wo der Preis keinen Einfluß hat, oft die Triphenylmethanderivate verwendet werden, sind beim Anilinblau aus-

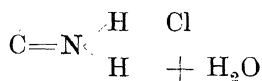
einandergesetzt. Das Fuchsin, Malachitgrün und die Violetts werden in einem einzigen Tage am Sonnenlichte vollkommen zerstört, und die etwas echteren Rhodamine, Eosine und Viktoriablau sind nicht viel besser. Die phenylierten Rhodamine (Violamine, s. d.) sind überraschenderweise lichtecht und befriedigen die modernen Ansprüche des Färbers. Es ist vorauszusehen, daß mit der Zeit diese Farbstoffe z. T. aus der Textilindustrie verschwinden, wogegen für alle Zwecke, wo es lediglich auf eine lebhafte, wenn auch unechte Färbung ankommt, diese ältesten Vertreter der Farbenchemie dauernd ihren Platz behaupten werden.

Die Auramingruppe.

Caro in Ludwigshafen und gleichzeitig *Kern* in Basel erhielten aus dem *Michler*schen Keton und Chlorzink-Ammoniak das Auramin[1]):

$(CH_3)_2$
N

C=N< H H Cl + H_2O

N
$(CH_3)_2$

Die Base:
X
C = NH
X
ist farblos.

D.R.P. 29060 B. I. 99 u. 38433 B. I. 102. *Winther* II, 62 69.

Die Kondensation:

$$((CH_3)_2=N-C_6H_4)_2=CO+NH_4.Cl=((CH_3)_2NC_6H_4)_2=C=NH(HCl)+H_2O$$

erfolgt sehr leicht beim Zusammenschmelzen von Tetramethyldiamidobenzophenon unter Mitwirkung von säurefreiem Chlorzink bei 150 bis 160°.

Man verwendet gleiche Teile Keton, Salmiak und Chlorzink. Die Reaktion dauert 4—5 Stunden (*G. Schultz*: Farbstoffe, 3. Aufl. **2**, 134).

Die reine gelbe Nuance des Auramins machte sofort alle Interessenten auf das prächtige Produkt aufmerksam, und viel Auramin wurde in der Schweiz, wo kein Patentschutz bestand, fabriziert. Daraus entstanden Exportschwierigkeiten, und es ist das Verdienst *Traugott Sandmeyers*, seiner Firma aus einiger Verlegenheit geholfen zu haben. Er erfand ein neues Verfahren, welches das alte rasch verdrängte und auch auf die ursprünglichen Erfinder durch Vereinbarung übertragen wurde. Das *Sandmeyer*sche Verfahren, aus „taktischen" Gründen auf den Namen *Feer* lautend[2]), besteht in folgender Reaktion:

[1]) Diskussion der Formel s Ber. 20, 3260 (1887); *Graebe*: Ber. **20**, 2, 844 (1887); *Fehrmann-Stock*: Journ. f. pr. Ch. (1893) **47**, 401; Ber. **33**, 297, 318)1900); *Seuper*: Ann. **381**, 234. Eine gute Zusammenstellung gibt *G. Schultz* in seinen Farbstofftabellen, sowie der *Colour Index*, der jene Zusammenstellung abdruckt. Ferner *Winther* II, S. 23 ff.

[2]) D.R.P. 53614 [1889] Dr. *Feer* II. 60.

1. $N(CH_3)_2$ + CH_2O → $N(CH_3)_2$ ... $\ddot{C}H_2$

Dimethyl-anilin — Formaldehyd + HCl + 1% Sulfanilsäure[1]) bei 40° in konz. Lösung — Tetramethyl-diamido-diphenylmethan

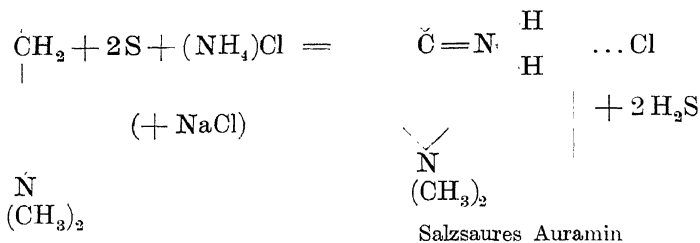
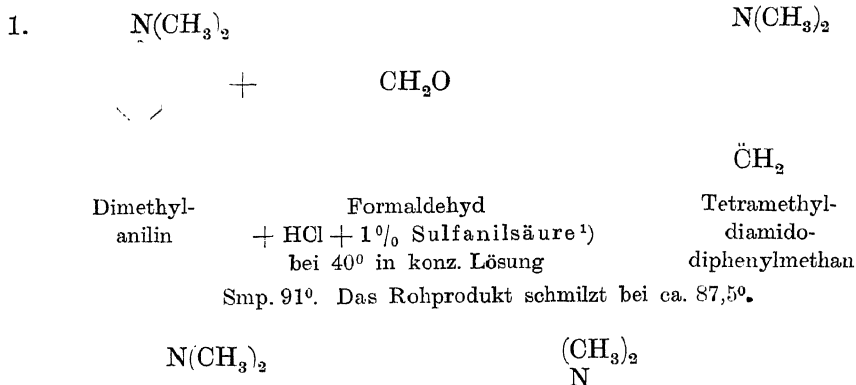
Smp. 91°. Das Rohprodukt schmilzt bei ca. 87,5°.

$N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$

$$CH_2 + 2S + (NH_4)Cl = C{=}N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix} \ldots Cl + 2H_2S$$

(+ NaCl)

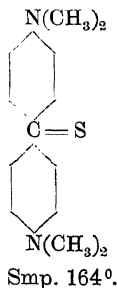
$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$

Salzsaures Auramin

Schwefelgelbes Pulver: in H_2O hellgelb, schwer löslich; mit HCl dunkelgelb, heiß farblos; mit NaOH weiße Fällung; in H_2SO_4 farblos.

Die Reaktion verläuft nur in Gegenwart von viel Kochsalz und Ammoniak (jedoch nicht in einem indifferenten Gase). Die Reaktionstemperatur beträgt gegen 200—(220° ?), und die Zeit ist bei einem Ansatz von 100 kg „Diamidobase" ca. 10 Stunden.

Als Zwischenprodukt der *Sandmeyer*schen Auraminsynthese entsteht das Tetramethyldiamido**thio**benzophenon

$N(CH_3)_2$ — $C{=}S$ — $N(CH_3)_2$

Smp. 164°.

das mit Ammoniak leichter als das entsprechende Keton in die Iminsäure übergeht, also Auramin liefert. Mit Wasser wird es leicht zum *Michler*schen Keton hydrolysiert.

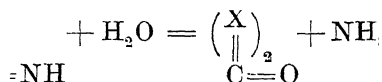
Es wurde bereits 1886 von *Kern*[2]) aus Thiophosgen ($CSCl_2$) und Dimethylanilin erhalten. Umgehungsverfahren der *B.A.S.F.*[3])

[1]) Der Zusatz der Sulfanilsäure war Geheimverfahren von *M.L.B.* und ist heute allgemein bekannt.

[2]) D.R.P. 37730 *Kern* I. 94.

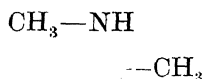
[3]) D.R.P 39074. B. I. 97 u. 40374 B. I. 97; vgl. B. 20, 1731, 3289, 2857, 3261 (1887).

Wichtig ist, daß keine Spur Feuchtigkeit zur Reaktionsmasse gelange, da sonst sofort Hydrolyse zum *Michler*schen Keton eintritt[1]):

$$=NH \quad + H_2O = \left(\begin{matrix}X\\ \|\end{matrix}\right)_2 + NH \atop C{=}O$$

In der Tat ist es unmöglich, die Bildung des Ketons ganz zu verhindern, und bei der Aufarbeitung der Schmelze bleiben immer 5—10% ungelöst zurück. Durch Reinigung des Roh-Ketons kann man dieses für andere Farbstoffe leicht verwerten (Krystallviolett; Säureviolett 6 BN).

Das Auramin O wird heute nur noch nach der *Sandmeyer*schen Methode hergestellt, da diese einfacher und glatter verläuft. Daher ist die Darstellung des *Michler*schen Ketons auch erst bei den Triphenylmethanfarbstoffen erwähnt.

Neben dem Auramin wird noch das Auramin G[2]) hergestellt, das aus dem Monomethyl-o-toluidin gewonnen wird:

$$CH_3{-}NH \qquad -CH_3$$

Es färbt ein noch grünstichigeres Gelb (ähnlich Chinolingelb) und wird daher ziemlich viel gebraucht.

Beide Auramine krystallisieren aus Wasser von 60° in schönen, glänzenden Blättern. Erwärmt man höher, dann tritt Ketonbildung ein (Hydrolyse).

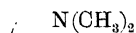
Auramin O färbt auf Seide und brechweinstein-tannierte Baumwolle ein außerordentlich lebhaftes, leider wenig echtes Gelb, dessen Hauptnachteil seine geringe Kochbeständigkeit ist. Daher kann es auch nur mit Vorsicht im Kattundruck verwendet werden, weil das „Dämpfen" die Farbe leicht zerstört. (Siehe Thioflavin T.) Dagegen dient es in großer Menge in der Baumwoll-Beizenfärberei und zum Färben von Papier (Zündholzschachteln, Plakate). Ferner braucht man es für Spielwaren an Stelle des giftigen Chromgelbs, für Leder, Jute, Kokos und viele andere Zwecke. Auramin O ist einer der wichtigsten künstlichen Farbstoffe und kann bis jetzt noch nicht ersetzt werden. Die Preise waren vor dem Kriege außerordentlich tief. Man erreichte Einstandspreise von ca. 3 Fr. pro Kilogramm für höchstkonzentriertes Auramin O bei Ausbeuten, die gegen 92% der Theorie betragen. Die Base aus Dimethylanilin und Formaldehyd kostete rein nur 2,35 Fr. pro Kilogramm. Die Base aus Monomethyl-o-toluidin stellte sich unter 3,40 Fr. pro Kilogramm, und das Auramin G wurde zum Preise von ca. 4,50 Fr. in großen Posten verkauft.

[1]) Details siehe z. B. *Schultz*: Farbstofftabellen, und *Fierz*: Farbenchemie, II. Aufl., S. 166.

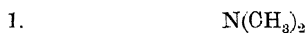
[2]) D.R.P. 67478; vgl. B. **35**, 913 (1902). B. III. 90 (Erfinder *Ciba-Jakob Schmid*).

Das Auramin aus Diäthylanilin ist technisch nie gewonnen worden, da es harzig ausfällt, dagegen hat man eine Zeitlang das Phenylauramin:

$N(CH_3)_2$

=N— (HCl)

in geringen Mengen verwendet. Es war das erste „Auramin", das nach der neuen *Sandmeyer*schen Methode erhalten wurde [1]), und färbt ein bräunliches (phosphinähnliches) Gelb.

Der Kuriosität halber sei das Umgehungsverfahren der *Höchster Farbwerke* [2]) angeführt. Es besteht in der Darstellung des Halbchlorids:

1. $N(CH_3)_2$

aus Dimethylanilin und Phosgen.

CO
|
Cl

Smp. 85°.

Michler: B. 8, 1664 (1875), Ber. 9, 400 (1876).

2. Dieses wird mit Diphenylamin in die Verbindung:

$N(CH_3)_2$

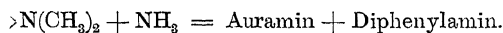
CO
|
N

übergeführt und diese mit $POCl_3$ in das Ketochlorid verwandelt unter Anlagerung von Dimethylanilin, welches dann mit NH_3 in Auramin übergeführt wird:

3. $N(CH_3)_2$

Cl

$>N(CH_3)_2 + NH_3$ = Auramin + Diphenylamin.

Die einzelnen Stufen der Synthese brauchen nicht isoliert zu werden.

Das Verfahren ist wohl nie im Großen ausgeführt worden.

Die Stärkebestimmung des Auramins erfolgt durch Salzsäure-Hydrolyse bei 90°, Abdestillieren des Ammoniaks und Titration desselben.

[1]) Freundliche Mitteilung von Dr. *H. Ziegler* und Dr. *T. Sandmeyer*. Vgl. *Finkh*: Journ. f. pr. Chem. 50, 401 und *Grandmougin*, B. 42, 3631 (1909).

[2]) Siehe D.R.P. 41751 M. I. 44; 44077 M. II. 23 und auch Dr. *R. Meyer*: Die Teerfarbstoffe, Bd. III, S 1333—1338.

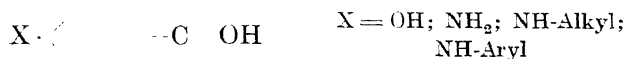
Triphenylmethanfarbstoffe.

Allgem. Eigenschaften und Einteilung der Triphenylcarbinolfarbstoffe.

Alle farbigen Triphenylmethanderivate sind als ionisierte Carboniumsalze aufzufassen. Man kann natürlich auch mit *v. Baeyer* und *Hantzsch* annehmen, daß die *Homolka*schen Imidbasen als Zwischenprodukte auftreten, aber die Meinungen haben sich in den letzten Jahren so verschoben, daß es fast den Anschein hat, als ob das ganze Material noch einmal überprüft werden müßte [1]).

Man hat die Einteilung nach der Farbe in der Technik seit langem verlassen und wählt zweckmäßig die Einteilung nach der Anzahl der Auxochrome (basische und saure). Wir teilen die Triphenylmethanfarbstoffe in drei Gruppen ein, die sich von folgenden Grundformen ohne weiteres ableiten lassen.

1. Gruppe vom Typus:

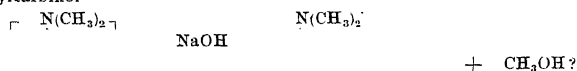
X · —C OH X = OH; NH_2; NH-Alkyl; NH-Aryl

2. Gruppe vom Typus: Malachitgrüngruppe.

X · C OH

X′

[1]) Die Bemerkung *Grandmougins* auf S. 185 seines Lehrbuches, daß auch Krystallviolett oder Hexamethyl-triamido-triphenylcarbinol

$N(CH_3)_2$ NaOH $N(CH_3)_2$ + CH_3OH?

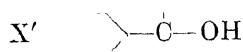
C= NCH₃

Homolkas Base „Imidbase"

eine Imidbase gebe, sei einfach dadurch zu erklären, daß das Krystallviolett nicht rein sei, beweist, daß die Anschauungen nicht abgeklärt sind. Es geht nicht an, ohne irgendeinen Beweis die Abspaltung von CH_3-Gruppen anzunehmen, nur weil sie besser zur „Theorie" paßt als das wirklich beobachtete Phänomen.

Für den Farbenchemiker sind diese Verhältnisse aber, wie schon betont, weniger interessant, als die Tatsachen, die auf färberischem Gebiet beobachtet werden.

3. Gruppe vom Typus: Rosanilingruppe.

X

X' >—C—OH

X''

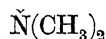
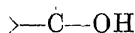
Während Substituenten vom Charakter des OH, NH_2 oder $N(A)_2$ in Para-Stellung einen sehr starken Einfluß auf den Farbton des Farbstoffes haben [1]), zeigt es sich anderseits, daß Gruppen anderer Art, wie Cl, Br, SO_3H, CH_3, OCH_3 usw. nur dann eine bedeutende Wirkung ausüben, wenn sie in Ortho-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom stehen. Wir bezeichnen derartige Gruppen und Atome als ortho-ständig zum Carbinol oder zum Carboniumatom.

Der Einfluß ortho-ständiger Gruppen zum Carbinol äußert sich in zweierlei Weise. Erstens verschiebt sich die Nuance mit dem Eintritt eines der obengenannten Substituenten in Ortho-Stellung von Rot nach Blau, oder von Grün nach Blau, und zweitens verschwindet oft die Empfindlichkeit gegenüber Alkali, d. h. Lösungen oder Färbungen von orthosubstituierten Triphenylmethanfarben entfärben sich nicht, wenn sie mit Alkali, Alkalicarbonat oder Ammoniak behandelt werden. Dies ist färbereitechnisch von größter Bedeutung und soll an folgenden Beispielen erläutert werden.

Malachitgrün.

$N(CH_3)_2$

>—C—OH

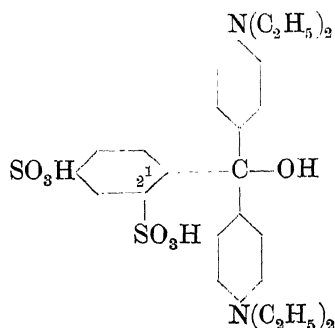
$N(CH_3)_2$

(alkaliunecht)

Patentblau-Gruppe.

$N(C_2H_5)_2$

SO_3H — 2 1 —C—OH

SO_3H

$N(C_2H_5)_2$

Xylenblau VS (alkaliecht)

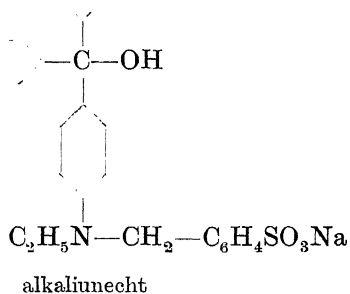
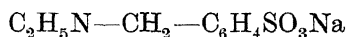
[1]) Siehe o-Amido-Malachitgrün. *v. Baeyer*: Ges. Werke II, S. 910.

Säuregrün SF.

$C_2H_5N—CH_2—C_6H_4SO_3Na$

—C—OH

$C_2H_5N—CH_2—C_6H_4SO_3Na$

alkaliunecht

Naphthalingrün, Naphtholgrün usw.

$N(C_2H_5)_2$

SO_3H

—C—OH

SO_3H

$N(C_2H_5)_2$

alkaliecht

Krystallviolett.

$N(CH_3)_2$

$(CH_3)_2N$ — C—OH

$N(CH_3)_2$

alkaliunecht

Setoblau VE.[1]

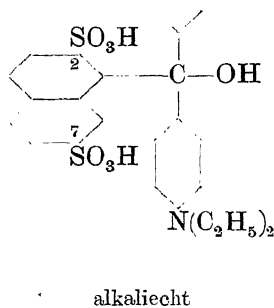
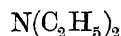
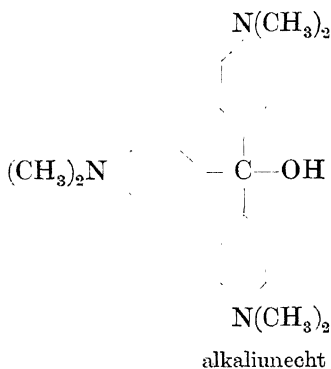
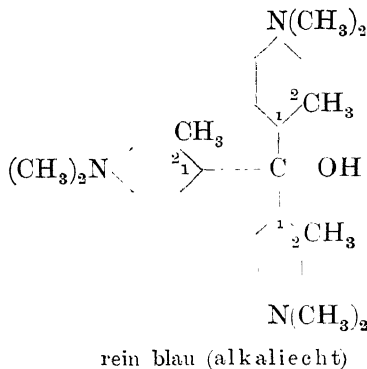
$N(CH_3)_2$

CH_3 CH_3

$(CH_3)_2N$ C OH

CH_3

$N(CH_3)_2$

rein blau (alkaliecht)

Diese drei Doppelbeispiele sind nur eine willkürliche Auswahl aus der großen Menge der technisch wichtigen Farbstoffe. Näheres findet man unter Malachitgrün, Eriochromazurol und den Phthaleïnen.

Aber nicht nur die Sulfogruppe in Ortho-Stellung zum Carbinol bewirkt Alkaliechtheit, sondern auch Methylgruppen können bei günstiger Stellung Farbstoffe alkaliecht machen. So ist z. B. der Farbstoff des D.R.P. 178769 (1906) Frdl. VIII. 198 und auch D.R.P. 115653 M. VI. 256

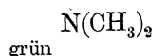
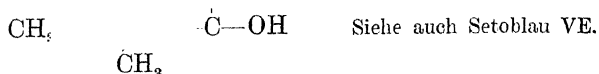
[1]) Das Setoblau VE. (VE. = Viktoriablau-Ersatz), erfunden von *Sandmeyer* im Jahre 1914, ist ein technisch wenig interessantes Kriegsprodukt. Es wird nach der *Heumann*schen Methode (siehe S. 215) aus Dimethyl-meta-Toluidin, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid gewonnen. Die Ausbeuten sind wenig befriedigend (ca. 25% der Theorie). Siehe auch Dissertation von *Hartmann Köchlin*, Zürich 1918 und Helvetica Chimica Acta 1918. D.R.P. 66511. III. 102; 68976 (*Heumann*) III. 103; W. II. 107, 108.

$N(CH_3)_2$

CH_3 —C—OH Siehe auch Setoblau VE.

CH_3

$N(CH_3)_2$

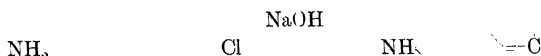
grün

alkaliecht und zeigt damit eine überraschende Übereinstimmung mit dem aus Dichlor-meta-Xylol erhältlichen Aurinfarbstoff, der die gleiche Nuance hat, wie der aus dem 2.6-Dichlorbenzaldehyd erhältliche Farbstoff [1]).

Erste Gruppe der Triphenylmethanfarben.

Mit einer salzbildenden Gruppe (Chromophor).

Farbstoffe mit nur einer salzbildenden Gruppe kommen nicht auf den Markt, da sie keine färberischen Qualitäten haben. Sie sind besonders durch *Adolf v. Baeyer* untersucht worden, der gefunden hat, daß die Salze derartiger Triphenylmethanprodukte Farbstoffcharakter haben, z. B.

NaOH

NH_2 Cl NH_2 —C

p-Amino-Triphenylcarbinol [Leukobase, Smp. 84°; Carbinol, Smp. 83°] *Baeyer* und *Villiger*: Ber. 37, 597 (1904).

*Homolka*sche Base (dimolekular) *Baeyer*: Ges. Werke II, S. 925.

Das Produkt bildet orangefarbige Blätter und krystallisiert wasserfrei. Das di-salzsaure Salz, erhalten durch Einleiten von HCl in die wasserfreie, ätherische Lösung, ist farblos. Es bildet Nadeln, die sich in Alkohol mit roter Farbe lösen.

Beim Behandeln der Salze dieses Körpers mit Lauge entsteht das dimolekulare Anhydrid (das Analogon der *Homolka*schen Base). Dieses Produkt ist farblos (ähnlich wie das dimolekulare Nitrosobenzol) und gibt mit Säuren sofort wieder das ursprüngliche Farbsalz zurück (*Baeyer* und *Villiger*: loc. cit.).

Derartige Farbstoffe färben mit Tannin und Antimonbeize behandelte Baumwolle in ockergelben schwachen Tönen an, wogegen das Dimethylderivat schon eine kräftigere Färbung erzeugt. Sie ist stark orangerot [2]).

Durch Einführung von Methoxylgruppen in die obengenannten Verbindungen entstehen etwas stärker gefärbte Derivate, von denen eines einige Zeit im Handel gewesen sein soll.

---

[1]) Siehe Eriochromazurol B und Eriochromazurol BX auf S. 239 und auch das D.R.P. 234027 M. X. 231: vgl. D.R.P. 73303 III. 162 von *M. L. v. Brüning*; vgl. D.R.P. 344900 (*Cassella*) XIII. 342.

[2]) *Baeyer* und *Villiger*: Ber. 37, 2848 (1904) und auch Privatmitteilung *Emilio Nöltings* an *Baeyer* im Jahre 1890.

Die Malachitgrüngruppe.

Derivate des Di-p-Amidotriphenylcarbinols.

NH_2

Cl

NH_2

permanganatrote, grünglänz. Krystalle; krystallisiert wasserfrei;

in H_2O permanganatrot; mit HCl rotgelb; mit NaOH-Fällung der Farbbase; in H_2SO_4 hellgelb.

(Carbinol, Smp. 175°; Leukobase, Smp. 139°.)

Doebner, der Erfinder des Malachitgrüns (Über die Benzotrichloridmethode, s. d.) [1]) hat zuerst diesen Körper aus Benzotrichlorid und Anilin unter Mitwirkung von Nitrobenzol und Eisenfeile hergestellt. Nach unseren heutigen Kenntnissen scheint es ganz ausgeschlossen, daß man auf diese Weise ein reines Präparat erhält, und erst die Untersuchungen *v. Baeyers* und *Villigers* haben uns mit der Verbindung bekannt gemacht. Man erhält sie in einer Ausbeute von 45% (Reinigung über das schwerlösliche Acetyl-Methanderivat, Nadeln aus Essigsäureanhydrid, Smp. 233 bis 234°) durch Kondensation von Benzaldehyd und Anilin mittels Salzsäure.

Das Carbinol

NH_2

NH_2 —C— OH

zugespitzte Prismen, Smp. ca. 175°; anhydrisiert sich bei 180° vollständig zur *Homolka*schen Base, dem Aminofuchsonium

löst sich wie die farblose Malachitgrünbase zuerst fast farblos in Salzsäure auf, dann bildet sich beim Erwärmen oder Stehen das Farbsalz (Carboniumsalz oder Chinoidsalz?). Es ist dem Triamidotriphenylcarboniumchlorid sehr ähnlich, nur sind die Lösungen mehr violett [2]).

Durch Substitution der Aminwasserstoffatome mit Alkyl- und Arylgruppen entstehen die wichtigen grünen Farbstoffe, die man als Malachitgrünfarbstoffe bezeichnet.

---

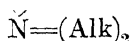
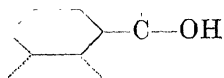
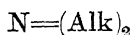
[1]) Ann. **217**, 242 (1883); **354**, 168; B. **11**, 1236, 2274 (1878); **12**, 1010 (1879). Man nennt diese Verbindung darum auch *Doebners* Violett.

[2]) *Baeyer* und *Villiger*: B. **37**, loc. cit. Gesammelte Werke Bd. II. S. 949.

Alle Malachitgrünfarbstoffe, welche nach dem Schema

$$N{=}(Alk)_2$$

—C—OH

$$N{=}(Alk)_2$$

zusammengesetzt sind, zeigen eine rein grüne bis blaugrüne Nuance, welche von keiner andern Farbstoffgruppe erreicht wird. Durch Einführung von Substituenten in Orthostellung zum Carbinolatom verschiebt sich die Nuance stark nach Blau. Diese Substitutionen bewirken auch, wie schon auf S. 222 bemerkt, unter Umständen bessere oder vollkommene Alkaliechtheit. So sind die o-Sulfo-Malachitgrün aus Benzolkernen rein blau und gehören zu den wichtigsten künstlichen Farbstoffen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß durch Vergrößerung des Moleküles, indem man an Stelle des o-Sulfo-Benzolkernes, der keine N(Alkyl)-Gruppen enthält, einen Naphthalinkern substituiert, nicht tiefer blaue, sondern rein grüne Töne erhält, die sich vom Malachitgrün und seinen Analogen lediglich durch vollkommene Alkaliechtheit auszeichnen.

Man nennt diese wichtige Gruppe von grünen Säurefarbstoffen die Gruppe des Naphthalingrüns:

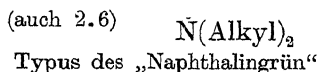
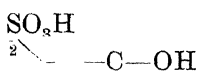
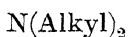
$$N(Alkyl)_2$$

SO_3H

2 —C—OH

SO_3H

(auch 2.6) $N(Alkyl)_2$

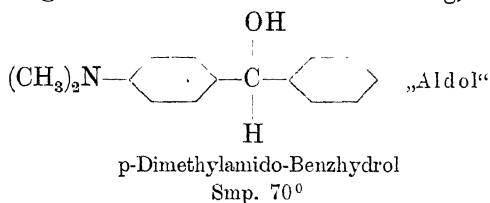
Typus des „Naphthalingrün"

In die Gruppe des Malachitgrüns gehören auch die Aurine, welche zwei Auxochrome aufweisen und wegen ihrer schönen Nuance und der ausgezeichneten Walkechtheit eine gewisse Rolle in der Echtfärberei für Damenstoffe spielen (Eriochromazurole u. a. m., s. d.).

Der einfachste Vertreter der technisch verwendeten Produkte ist das „Malachitgrün", welches zuerst von *Otto Fischer* [1]) (1877) nach der noch

[1]) Ber. 11, 1237 (1878); D.R.P. 4988, 23775 *A.G.F.A.* I. 43; *Otto Fischer*, aus Benzaldehyd und Dimethylanilin, Ber. 12, 796 (1879); ferner Ber. 11, 950, Ber. 10, 1624 (1877/78).

heute benützten Synthese aus Benzaldehyd, Dimethylanilin und Salzsäure aufgefunden wurde. Fast gleichzeitig hat *Doebner*[1]) den gleichen Farbstoff durch Kondensation von Benzotrichlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink erhalten. In der Technik kondensiert man an Stelle von Salzsäure mit Schwefelsäure[2]), da dies das Arbeiten in verbleiten Gefäßen erlaubt. Ferner darf man nur ca. $^2/_3$ der theoretischen Menge an Salzsäure (Schwefelsäure) verwenden, weil sonst eine unerwünschte Nebenreaktion eintritt, indem das untenstehende Hydrol gebildet wird, welches für die Farbstoffgewinnung wertlos ist. Die Oxydation des Leukokörpers zum Carbinol erfolgt in eiskalter verdünnter Lösung, wobei die Qualität

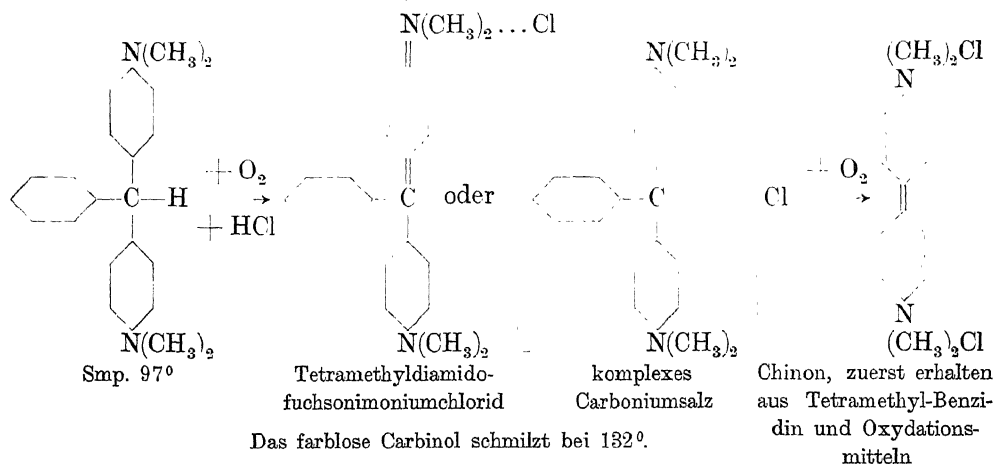
$$(CH_3)_2N-C_6H_4-C(OH)(H)-C_6H_5 \quad \text{„Aldol"}$$

p-Dimethylamido-Benzhydrol
Smp. 70°

des zur Oxydation verwendeten Bleisuperoxydes von größter Wichtigkeit ist. Dieses muß so hergestellt werden, daß die Reaktion während des Zusammengebens der Bleilösung (Nitrat oder Acetat) mit Chlorkalklösung immer deutlich sauer ist[3]). Nur dann entsteht ein PbO_2, das genügend fein verteilt ist. Man erkennt die Güte eines Superoxydes daran, daß sich eine wässerige Aufschlemmung beim Umschütteln nur ganz langsam absetzt.

Ferner muß genau die theoretisch berechnete Menge des Oxydationsmittels angewandt werden, da sonst, bei Überoxydation, der Farbstoff in ein Chinon verwandelt wird[4]).

$$C_6H_5-CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \xrightarrow{+O_2 \,+\, HCl} C_6H_5-C(C_6H_4N(CH_3)_2)=C_6H_4=N(CH_3)_2\ldots Cl \;\text{oder}\; \ldots \xrightarrow{+O_2} Cl(CH_3)_2N=C_6H_4=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$$

Smp. 97° — Tetramethyldiamidofuchsonimoniumchlorid — komplexes Carboniumsalz — Chinon, zuerst erhalten aus Tetramethyl-Benzidin und Oxydationsmitteln

Das farblose Carbinol schmilzt bei 132°.

[1]) D.R.P. 4322 (*A. G. F. A.*) I. 40, Ber. 3292 (1888) *Albrecht* Bd. 21. D.R.P. 18959 *A. G. F. A.*) I. 46.

[2]) *A. G. F. A.* D.R.P. 23775, I. 43, vgl. Ber. 16, 149 (1883). Weitere Literaturangaben siehe bei *Schultz*, Farbstofftabellen, S. 155; ferner *Heumann*, *Richard Meyer*, Lehrbücher der Farbenchemie, und besonders das kleine Buch von *Harmsen*, über Malachitgrün, S. 187.

[3]) Siehe auch darüber in *Harmsen*, S. 190.

[4]) Siehe die Arbeit von *Kehrmann*: Helv. Chim. Acta **1922**, **Heft 2**, S. 153. Bei dem Lichtgrün und anderen Farbstoffen kann man ohne Schaden 10—20 % Überschuß an Oxydationsmittel verwenden.

Die alte Methode, bestehend in der Kondensation mit $ZnCl_2$ (loc. cit.) wird nicht mehr ausgeübt, da sie gegenüber der wässerigen Kondensation keine Vorteile bietet und zudem wegen der Apparatur keine sehr großen Ansätze erlaubt.

Der Farbstoff kommt meist als Oxalat in den Handel. Das Zinksalz krystallisiert in prachtvollen goldig-metallglänzenden Prismen, die unter Umständen vollkommen ausgebildet sind. Die Formel des Oxalates ist: $2(C_{23}H_{24}N_2) + 3 C_2H_2O_4$, jene des Chlorzinkdoppelsalzes: $3(C_{23}H_{24}N_2)HCl + 2 ZnCl_2 + 2 H_2O$. Beide kommen in verschiedener Krystallgröße in den Handel. *Harmsen* hat genauere Angaben über die Fabrikation des Malachitgrüns gegeben, die ich bestätigen kann. Interessant ist es, daß man nur dann schön ausgebildete Krystalle erhält, wenn eine kleine Menge Ammoniumoxalat zugegen wird. Die Ausbeuten erreichen, vom Leukokörper aus berechnet, gegen 80% an ganz reinem Farbstoff (138% Oxalat aus 100 Leukomalachitgrün).

Das Malachitgrün ($\lambda = 616{,}9$ in H_2O; mit NaOH entfärbt H_2SO_4 konz. gelbe Lösung) ist sehr unecht, wird aber wegen der Ausgiebigkeit auf fast allen Gebieten der Färberei viel verwendet. Es ist gegenüber reinem Alizarincyaningrün G ungefähr 5% schwächer, aber etwas reiner. Auf Zinnphosphat beschwerte Seide zieht es befriedigend und wird daher viel verwendet, obschon der Anthrachinonkonkurrent mehr in den Vordergrund tritt.

Auf Wolle zieht Malachitgrün sehr schlecht, und diese wird für stärkere Färbungen immer mit Alaun oder Aluminiumsulfat vorgebeizt. Dabei fällt man häufig gleichzeitig feinverteilten Schwefel auf die Faser [1]).

Bedeutend besser färbt sich Baumwolle, die mit Tannin-Brechweinstein gebeizt ist, auch Stannisalz kann die Stelle von Antimonsalz vertreten, obschon die Waschechtheit dann etwas zu wünschen übrig läßt. Kokos, Jute und Holz absorbieren Malachitgrün gut. Man verwendet den Farbstoff auch für Papier, Leder, Streichfarben (mit den bekannten „Substraten" als Träger der Farben) und besonders im Baumwoll- und Seidendruck, wo wegen des Fehlens eines vollwertigen Ersatzes das Malachitgrün noch immer unentbehrlich ist. Genauere Angaben über die Fabrikation bringen *Heumann*, *Schultz*, Tabellen, und der obenerwähnte *Harmsen*. *Schultz* gibt auch eine kurze Zusammenstellung der Literatur. Handelsnamen für Malachitgrün sind so zahlreich wie Sand am Meer. In nenne z. B. Neuviktoriagrün, Benzalgrün, Diamantgrün, Solidgrün(!), Echtgrün, Bittermandelgrün, Neugrün, Chinagrün usw. Je nach Bedarf wird der Name geändert und die Nomenklatur ist ohne wissenschaftlichen Sinn.

Eine Zeitlang kam auch die Sulfosäure des Malachitgrüns in den Handel, die nach der Beobachtung *Doebners* [2]) durch Sulfuration des fertigen Farbstoffes mit Oleum erhalten wurde, oder besser durch Sulfuration der Leuko-

---

[1]) Siehe z. B. *Wuth*: Die Praxis der Färberei. S. 309 (1916). Verlag von *M. Krayn*, Berlin.
[2]) Siehe *Heumann*: B. I, S. 56. D.R.P. 6714 (1878). Agfa I. 117. Vgl. B. **13**, 2226 (1880).

base[1]). Beide Methoden sind heute ohne technischen Wert, da die erhaltene Malachitgrünsulfosäure (para-Säure) enorm alkaliempfindlich ist. Der Farbstoff kam eine Zeitlang unter dem Namen Helvetiagrün auf den Markt, um bald darauf durch die nun zu besprechenden Produkte verdrängt zu werden.

Die Fabrikation des Malachitgrüns resp. des Brillantgrüns hat *Harmsen* seinerzeit eingehend beschrieben. Seine Angaben sind auch heute noch von Interesse und sollen hier auszugsweise wiederholt werden, da das *Harmsen*sche Buch seit langem vergriffen ist (S. 188 ff.). *Mühlhäuser*[2]) hatte schon vorher eine technische Vorschrift veröffentlicht, die auch *Heumann*[3]) wiedergibt.

Darstellung von Malachitgrün (Brillantgrün).

In einem ausgebleiten oder emaillierten Gefäß mit Dampfmantel werden z. B. 35 kg Dimethylanilin (oder 43 kg reinstes Diäthylanilin) mit 31,5 kg Salzsäure von 30% HCl und 14 kg Benzaldehyd 24 Stunden auf 100° erhitzt. Ein Gehalt der Basen an Monomethyl-(äthyl)derivat erniedrigt bei der Oxydation die Ausbeute an Farbstoff ungemein. Man macht darauf mit NaOH alkalisch, bis Thiazolpapier gerötet wird, und treibt darauf aus einem geeigneten Gefäß mit Wasserdampf das unveränderte Dialkylamin ab. Wenn alles Amin abgetrieben ist, läßt man den Kesselinhalt in 1000 l kaltes Wasser unter Umrühren ablaufen und erhält so die Leukobase in der Form von fast weißen Körnern. Die Base aus Diäthylanilin ist oft etwas schmierig und wird durch Zusatz von Essigsäure zum Erstarren gebracht. Die Base wird vorteilhaft feucht gemahlen, mit Wasser gründlich in der Presse ausgewaschen und ist nach dem Trocknen sozusagen chemisch rein.

Die Oxydation der Base gelingt nur befriedigend, wenn die Qualität des PbO_2 gut ist. Dieser Punkt wurde auf S. 227 berührt. Auch soll die Paste ganz chlorfrei sein. Die Bestimmung einer Bleisuperoxydpaste erfolgt mit nur *Mohr*schem Salz (siehe *Fierz*: Farbenchemie).

Die Oxydation erfolgt nach meinen Erfahrungen am besten in der Weise, daß man die Leukobase verdünnt in der berechneten Menge Salzsäure auflöst. Die Konzentration der Lösung kann variieren, meist verwendet man Lösungen unter 6% Basengehalt. Man gibt das PbO_2 bei 0° unter starkem Rühren auf einmal hinzu, wobei die Oxydation innerhalb weniger Minuten erfolgt. *Harmsen* hat auch bei langsamem Zugeben des Oxydationsmittels befriedigende Resultate erhalten. Nach dem Zusammengeben rührt man meistens noch eine Stunde, filtriert die grüne Lösung von etwa unverändertem Superoxyd (soll normalerweise nicht nötig sein!), erhitzt durch Einleiten von Dampf auf 100° und fällt das Bleichlorid mit Glaubersalz aus Die von Bleisulfat abfiltrierte Lösung wird nun mit Soda oder Natronlauge als rote Masse ausgefällt. Die Carbinole werden beim Erkalten fest, werden auf Bockfiltern abtropfen gelassen und können direkt zur Krystallisation verwendet werden. *Harmsen* gibt an, daß er die Carbinole nach dem Trocknen aus Ligroin umgelöst habe, eine Methode, die wohl nicht mehr ausgeübt wird.

Die Krystallisation der Malachitgrüne ist auch von *Heumann*, dem ich die Methode entnommen habe, S. 45 eingehend beschrieben worden. Sie besteht in der Krystallisation des Oxalates beim Dimethylprodukt und des Sulfates beim Diäthylprodukt. Ein Zusatz von Ammoniumoxalat zum Malachitgrün bewirkt die Bildung besonders schöner Krystalle (siehe auch *Fierz*: Farbenchemie).

Es gelingt leicht an Stelle des Benzaldehydes andere substituierte Aldehyde in die dem Malachitgrün entsprechenden Farbstoffe überzuführen. Die Trichlorderivate und den m- und p-Nitrobenzaldehyd hat schon *Otto Fischer* verwendet, ohne daß die erhaltenen

[1]) D.R.P. 10410 (1879). I. 118. *Bindschedler* und *Busch* in Basel.
[2]) *Mühlhäuser*: *Dinglers* Polytechnisches Journal (1887), B. 263, S. 254.
[3]) *Heumann*: Die Anilinfarben usw. B. I, S. 45 (1888).

Produkte technische Bedeutung erlangt hätten[1]). Dagegen sind die Mono- und Di-Chlorbenzaldehydverbindungen, welche eine Cl-Gruppe in ortho-Stellung zum Carbinolatom haben von gewisser Bedeutung. Sie färben bedeutend blauere Töne, wie schon auf S. 222 gesagt wurde, und kommen unter dem Namen Setoglaucin O[2]) und Neusolidgrün 3 B (Ciba) und Viktoriagrün 3 B in den Handel[3]). Die Alkaliechtheit ist etwas besser und auch die Lichtechtheit ist entschieden größer verglichen mit Malachitgrün. Setoglaucin wird, wie schon der Name besagt, von der Firma *J. R. Geigy* (Erfinder *T. Sandmeyer* und *H. Schmid*) zum Färben von Seide empfohlen. Der Farbstoff dient zum Färben von Sublimatpastillen, da er der einzige ist, der sich in wässeriger Lösung längere Zeit zusammen mit Quecksilberchlorid unverändert hält. Ein Nitromalachitgrün, das die NO_2-Gruppe in meta-Stellung und eine CH_3-Gruppe in ortho-Stellung zum Carbinol enthält, kommt unter dem Namen Türkisblau G[4]) in den Handel. Es wird im Gegensatz zu dem obengenannten Malachitgrün durch Kondensation von p-Nitrotoluol mit den entsprechenden Benzhydrolen (Methode S. 214) in schwefelsaurer Lösung hergestellt.

Auch dieses Produkt ist gut alkaliecht, bei sonst mäßiger Echtheit.

Noch blauere Töne werden erhalten, wenn man an Stelle des Dimethylanilins das Monomethyl-o-Toluidin verwendet resp. das Monoäthyl-o-Toluidin. So entstehen das Setocyanin-O $\lambda = 612{,}3$ (H_2O) aus 2-Chlorbenzaldehyd (siehe S. 222) und Monoäthyl-o-Toluidin[5]) und das Firnblau[6]) $\lambda = 612{,}3$ (!!) aus 2.5-Dichlorbenzaldehyd[7]) mit dem Methylderivate. Diese basischen Farbstoffe werden in erster Linie im Druck verwendet und spielen eine nicht unbedeutende Rolle. Das auf S. 224 erwähnte Produkt aus m-Xylol wird nicht abriziert.

Nach meiner Untersuchung ist das Firnblau (Ciba) identisch mit dem Setocyanin (identische Absorption!).

Die den Methylderivaten entsprechenden Äthylderivate werden auf die gleiche Weise gewonnen wie obenerwähnt. Das wichtigste Produkt ist das schöne Brillantgrün oder Solidgrün $\lambda = 623{,}0$ aus Benzaldehyd und Diäthylanilin[8]). Es färbt etwas gelber als Malachitgrün, wie ganz allgemein die Äthylderivate auf dem Gebiete der Triphenyl- und Diphenylmethanderivate diese Eigenschaft haben. Man gewinnt die Base meist in der Form des Sulfates, das nach *Harmsen* S. 192—193 in einer Lösung von Glaubersalz schwer löslich ist. Das Sulfat bildet messingglänzende Nadeln, das Zinkdoppelsalz wird besonders schön aus einer ganz schwachen Salzlösung erhalten. Die Formel des Sulfates ist $C_{27}H_{32}N_2$, H_2SO_4, jene des Zinkdoppelsalzes 3 mal salzsaures Salz $+ 2\,ZnCl_2$, wie beim Malachitgrün. Die Zinksalze bereitet man meist aus den Mutterlaugen der leichter löslichen Oxalate (*Harmsen*). Die Sulfosäure des Brillantgrüns wird nicht benutzt. Brillantgrün zieht ausgezeichnet auf Zinn-Phosphat beschwerte Seide.

Während die Sulfosäuren der Malachitgrüne, welche die Sulfogruppe im Benzaldehydkern haben, nur dann interessant sind, wenn sie in o-Stellung zum Carbinol stehen, haben andererseits die Sulfosäuren der Benzylalkyl-Malachitgrüne größeres Interesse, obschon sie heute durch die Naphthalingrüne zurückgedrängt werden.

Man stellt diese Sulfo-Malachitgrün nach den gleichen Methoden dar, wie die basischen Farbstoffe, nämlich durch Kondensation der Benzaldehyde mit sulfurierten Alkyl-Benzyl-Anilinen.

---

[1]) D.R.P. 25827 *Fischer* I. 42 (Trichlorbenzaldehyd). — D.R.P. 16707 *Fischer* I. 55 (1880) und B. **15**, 677 (1882). Ber. **13**, 672 (1880) *Otto Fischer* m-Nitrobenzaldehyd.

[2]) D.R.P. 94126 *Geigy* IV. 189 (Monochlorbenzaldehyd). [3]) B.A.S.F. D.R.P. 25827 *O. Fischer* I. 42.

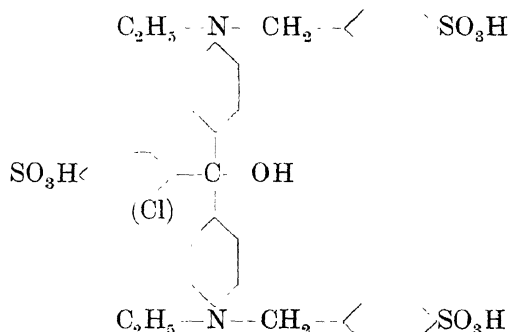
[4]) D.R.P. 63743 (By.) III. 128 (1892). Erfinder *Runkel, Bayer*, 1894.

[5]) D.R.P. 94126 *Geigy* IV. 189. [6]) D.R.P. 71370. Ciba III. 106. Vgl. D.R.P. 72990. Ciba III. 107.

[7]) *Bindschedler* und *Busch* 1879. [8]) *R. Gnehm*: B. **17**, 752 (1884). B. **14**, 2521 (1881). B. **13**, 2229 (1880).

Es werden hergestellt die Di- und Trisulfosäuren. Interessant ist das Guineagrün B[1]), oder Säuregrün 2 BG aus Äthylbenzylanilinsulfosäure und Benzaldehyd ($\lambda = 618{,}3$ in Wasser). Dunkelgrünes mattes Pulver in Wasser mit grüner Farbe löslich. Die Reaktionen sind analog jenen des Lichtgrün SF, gelblich. Das Guineagrün B ist als Lebensmittelfarbe in den U.S.A. zugelassen (Certified).

Das Nachtgrün[2]) ist das gleiche Produkt, erhalten durch Verwendung von o-Chlorbenzaldehyd an Stelle des gewöhnlichen Benzaldehydes. Die Nuance ist bedeutend blauer. Andere Namen sind Erioviridin B (Gy)[3]), Benzylgrün, Neptungrün usw. ($\lambda = 635{,}4$ in Wasser). Charakteristisch ist die bedeutend größere Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und Säure, die den Farbstoff nur wenig verändern. Man verwendet das Erioviridin B daher viel in Mischungen mit Violett zur Erzeugung schöner ätzbarer Marineblau (siehe im Anhang unter Wollblau H). Bronzeglänzendes blaues Pulver.

Trisulfosäuren sind die dem Säuregrün entsprechenden p-Sulfoderivate, aus Methylbenzylanilinsulfosäure[4]) und Äthylbenzylanilinsulfosäure[5]).

Lichtgrün SF gelblich. Säuregrün D G W, Guineagrün 2 G usw. Bronzeglänzendes blaues Pulver. In Wasser grün, $\lambda = 635{,}5$. Mit NaOH in der Kälte fast farblos. HCl: gelbbraun, dann Entfärbung. H_2SO_4: gelb.

Die Leukobase schmilzt bei 125°. Der Schmelzpunkt des Leukokörpers aus o-Chlorbenzaldehyd ist 113°.

Das Lichtgrün SF gelblich (Darstellung siehe *Fierz:* „Farbenchemie" 3. Aufl., S. 160) ist eine Trisulfosäure aus Benzaldehyd und Äthylbenzylanilin. Der Farbstoff ist in den Vereinigten Staaten von Nordamerika als Lebensmittelfarbe zugelassen. Er ist dadurch bemerkenswert, daß er in Lösung in einigen Tagen ungefähr 50 % Farbkraft verliert. Die Lichtechtheit ist sehr schlecht (ca. 4), er ist in erster Linie Wollfarbstoff. Nach freundlichen Mitteilungen von Herrn Dr. *Staub* in St. Louis dient dieser Farbstoff in Mischung mit Amaranth zur Erzeugung von Traubenblau (Säuregrün zu Amaranth = 1 : 6). Eine einzige New-Yorker Firma verbraucht im Jahre gegen 1600 kg des Farbstoffes zum Färben von Limonade.

Sind einerseits die Carboniumsalze der Malachitgrünreihe sehr leicht löslich (bedeutend leichter als die Fuchsine!), so sind anderseits die Leukosulfosäuren praktisch in Wasser unlöslich, so daß man diese Körper nach

---

[1]) D.R.P. 50782 Agfa II. 47. [2]) *ter Meer, Schultz* Nr. 503.

[3]) *Köhler* 1879, *Schultz* 504. [4]) Siehe *Fierz-David*: Farbenchemie 3. Aufl., S. 160.

[5]) *Köhler, Schultz* 504 und 505. *Harmsen* gibt auf S. 203 eine Angabe, nach der man den Benzaldehyd mit wasserfreier Oxalsäure mit der Base kondensiert. Man kann aber ebensogut in wässeriger Lösung mit der Sulfosäure des Benzyl-alkylanilins operieren.

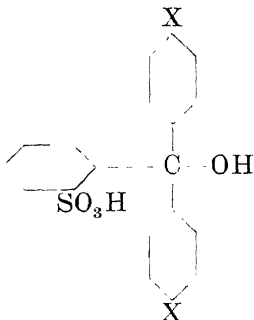
der Kondensation mit dem Aldehyd oder dem Benzhydrol leicht rein als Zwischenstufen abscheiden kann. Dies ist wichtig, da man dadurch in der Lage ist, die nötige Menge Oxydationsmittel genau zu berechnen (s. S. 227).

Die Nuance der Malachitgrünfarbstoffe verschiebt sich, wie wir z. B. bei dem Setocyanin gesehen haben, durch die Einführung einer Chlorgruppe in ortho-Stellung zum Carbinol nach Blau, ohne daß eigentliche blaue Farbstoffe entstünden. Auch die CH_3-Gruppe übt sozusagen den gleichen Einfluß aus (Türkisblau $\lambda = 626{,}5$, S. 230). Durch Einführung der Sulfogruppe (SO_3H) in ortho-Stellung zum Carboniumatom entstehen nun sehr reine blaue Säurefarbstoffe, welche zudem gegen Alkali vollkommen echt sind. Man faßt diese kleine, aber färberisch sehr wichtige Gruppe, unter dem Namen der **Patentblaugruppe** zusammen, da dieser Farbstoff der erste und heute noch wichtige Vertreter der ganzen Gruppe ist. Es hat sich im Verlaufe der Untersuchungen gezeigt, daß jeder Säurefarbstoff der Konfiguration

X

C — OH

SO_3H

X

rein blau ist und daß die Farbtöne unter sich nur wenig verschieden sind.

Die große Schwerlöslichkeit derartiger Leukoverbindungen läßt vielleicht den Schluß zu, daß die Sulfogruppe mit dem Carbinol ein inneres Anhydrid bilde, und auch die Unempfindlichkeit gegen Alkali würde diese Ansicht unterstützen, wenn nicht auch neutrale Gruppen (Cl, CH_3) fast den gleichen Effekt hervorbrächten. Die Frage ist daher nicht abgeklärt und man kann lediglich die beobachtete Tatsache notieren.

Der einfachste Vertreter der Patentblau ist der Farbstoff, erhalten aus 2.4-Benzaldehyd-Disulfosäure[1]) und Diäthylanilin. Das Dimethylanilin eignet sich sehr schlecht zur Kondensation. Die Fabrikation dieses Farbstoffes, Xylenblau VS[2]) (Erioglaucin supra)[3]) ist a. a. O. beschrieben[2]). Den analogen Farbstoff erhält man, wenn man an Stelle des Diäthylanilins das Äthylbenzylanilin verwendet. Dieser Farbstoff färbt fast genau gleich und kommt unter dem Namen **Xylenblau AS** in den Handel. Die Kondensation erfolgt auch hier in wässeriger, schwach schwefelsaurer Lösung, wobei man nach der Kondensation die überschüssige Base mit Wasserdampf abtreibt (Diäthylanilin) oder dann diese mit Salzsäure auswäscht (Äthylbenzylanilin, welches nicht dampfflüchtig ist).

[1]) Die Benzaldehyd-2.4-Disulfosäure wird durch Oxydation der Toluoldisulfosäure erhalten oder durch Erhitzen des entsprechenden Dichloraldehydes mit Bisulfit unter Druck, loc. cit.

[2]) *Fierz-David*: Farbenchemie III, S. 156. D.R.P. 154528 S. VII. 108.

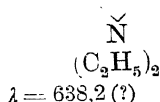
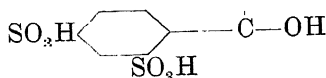
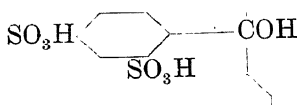
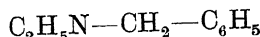
[3]) D.R.P. 98321 G. V. 207.

$(C_2H_5)_2$
N

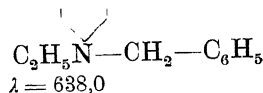
$C_2H_5N—CH_2—C_6H_5$

SO_3H —COH
SO_3H

SO_3H —C—OH
SO_3H

N
$(C_2H_5)_2$
$\lambda = 638,2$ (?)

Xylenblau VS. Erioglaucin supra.

Stahlblaues Pulver: in H_2O blau; mit HCl goldgelb; mit NaOH blau bis violett; in H_2SO_4 blaßgelb.

$C_2H_5N—CH_2—C_6H_5$
$\lambda = 638,0$

Xylenblau AS. Erioglaucin X.

Aussehen und Verhalten wie Xylenblau VS.

Der Erfinder dieser beiden schönen Farbstoffe ist *Steiner*[1]), während schon vorher *Sandmeyer*[2]) derartige Produkte beobachtet hatte.

Das Erioglaucin A von *Traugott Sandmeyer* wird erhalten, indem man den ortho-Sulfobenzaldehyd[3]) mit Äthylbenzylanilin in wässeriger Lösung kondensiert, das isolierte Leukoprodukt mäßig sulfuriert und daraus mit PbO_2 den Triphenylmethanfarbstoff herstellt:

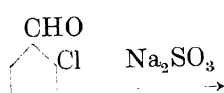
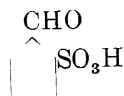
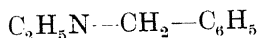
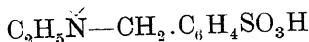
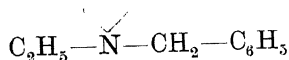
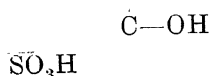
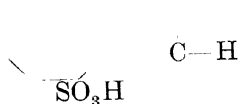
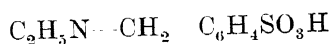
CHO
Cl Na_2SO_3 →
Smp. —5°

CHO
SO_3H
Smp. 114°

$C_2H_5N—CH_2—C_6H_5$ $C_2H_5N—CH_2$ $C_6H_4SO_3H$

C—H O_2
SO_3H

C—OH
SO_3H

$C_2H_5—N—CH_2—C_6H_5$ $C_2H_5N—CH_2.C_6H_4SO_3H$

Erioglaucin A. $\lambda = 639,0$.

Dunkelblaues bronzierendes Pulver: in H_2O grünblau; mit HCl grün dann gelb; mit NaOH heiß violett; in H_2SO_4 blaßgelb.

---

[1]) *Steiner*: D.R.P. 154528 loc. cit. und 98321 loc. cit.

[2]) *Sandmeyer*: 1896, D.R.P. 89397. Gy IV. 184. Chem. Ztg. 21, 535 (1897). Die Bezeichnung A bei den Geigyfarbstoffen will besagen, daß dieses Produkt der Grundtyp der Serie sei (Verdon A z. B.). Die Benennungen in *Schultz* 506 sind, wie aus obigem hervorgeht, nicht richtig (supra, X).

[3]) D.R.P. 88952 G. IV. 133. Gmelin, Ann. 299, 347. Vgl. das Umgehungspatent aus der Silben-o-disulfosäure durch Oxydation. D.R.P. 119163. *Levinstein* VI. 230.

Man fabriziert das Erioglaucin A auch in der Weise, daß die Lösung des o-Sulfo-Benzaldehydes mit der reinen Äthyl-Benzylanilinsulfosäure (Na-Salz) in konzentrierter Lösung kondensiert wird, wonach man ohne weitere Reinigung mit Bleisuperoxyd oxydiert.

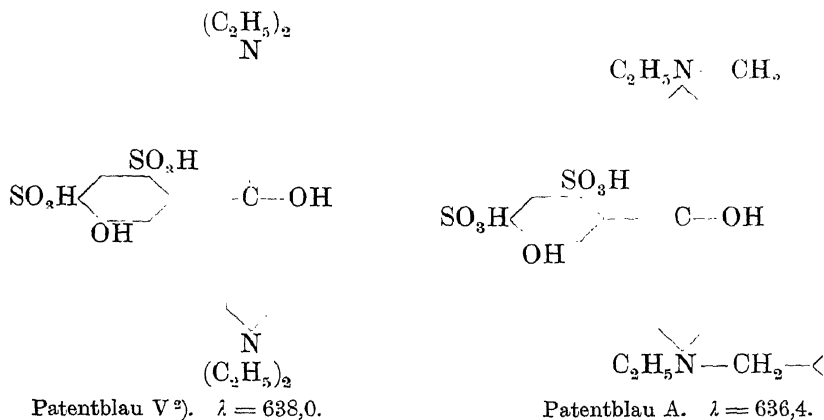
Die einzelnen Phasen dieser bemerkenswerten Synthese, der ersten, welche in klarer Erkenntnis des Chemismus der Patentblaufarbstoffe ausgeführt wurde, verlaufen recht glatt. Man erhält gegen 60 % der überhaupt möglichen Farbstoffausbeute, ausgehend vom o-Chlorbenzaldehyd. Das Erioglaucin färbt ein reines helles Blau und wird viel verwendet. Unangenehm ist seine große Zerfließlichkeit, indem es beim Lagern zusammenballt. Versuche, den Farbstoff in Würfel zu pressen, waren nicht praktisch.

Der erste Vertreter der Gruppe gehört streng genommen zu den Triphenylmethanfarbstoffen mit drei Auxochromen, allerdings steht eine der salzbildenden Gruppen in meta-Stellung zum Carbinol und hat daher nur einen kleinen Einfluß auf die Nuance[1]. Der Farbstoff wurde von *Hermann* im Jahre 1888 erhalten, ohne daß er vor der Hand den Grund der Alkaliechtheit erkannte. Er war vielmehr der Ansicht, daß die Einführung der OH-Gruppe diese wichtige Eigenart bewirke, ein Irrtum, welcher dann zuerst von *Sandmeyer* aufgeklärt wurde.

$(C_2H_5)_2N$ — SO_3H, SO_3H, OH — C—OH — $N(C_2H_5)_2$

Patentblau V[2]. $\lambda = 638{,}0$.

$C_2H_5N \; CH_3$ — SO_3H, SO_3H, OH — C—OH — $C_2H_5N—CH_2—$

Patentblau A. $\lambda = 636{,}4$.

Das λ wird durch NaOH etwas verschoben (siehe Anhang).

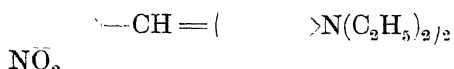
Kupferrotes Pulver: in H_2O blau; mit HCl grün bis gelb; mit NaOH heiß violett; in H_2SO_4 gelblich.

Kupferrotes Pulver: in H_2O blau; mit HCl grüne Fällung; mit NaOH heiß violett; in H_2SO_4 gelb.

[1] Aber auch wenn die OH-Gruppe in p-Stellung zum Carboniumatom steht, ist die Nuance des Farbstoffes von Erioglaucin kaum unterschieden ($\lambda = 627{,}5$; mit NaOH $\lambda = 612{,}3$; HCl $\lambda = 627{,}4$). Auch wirkt Natronlauge in Verdünnung 1:10 nicht auf den Farbstoff ein, und erst bei einem Überschuß davon schlägt der Farbton von Grünblau nach Rötlichblau um. Merkwürdigerweise verschiebt sich dabei das Absorptionsband nicht, sondern es wird nur bedeutend breiter. (Beobachtung an einem chemisch reinen Muster von Dr. *Staub*, St. Louis.)

[2] *Hermann* (M. L. & B.) 1888. D.R.P. 46384. II. 31. 48523. 39. 50286. 37. 50293. 41. 50440. 43. 55621. 44. D.R.P. 63026. M. III. 154. 66791. 155. 71156. 159. 74014. 160. D.R.P.A. F. 4809. (M.) II. 44.

Man erhält das Patentblau aus dem Kondensationsprodukte des Diäthylanilins (Äthylbenzylanilin) mit dem leicht erhältlichen m-Nitrobenzaldehyd[1])

$$-CH=(\quad >N(C_2H_5)_2)_2$$
$$NO_2$$

Ersatz der NO_2-Gruppe nach der Methode von *Peter Grieß* durch OH und darauffolgende Sulfuration, Isolierung des Leukokörpers und schließliche Oxydation zum Patentblau[2]).

Die Patentblau färben etwas grünblauer als Erioglaucin[3]) und die beiden Xylenblaumarken, im übrigen haben sie die gleichen färberischen Eigenschaften. Obschon alle Patentblau sehr lichtunecht und auch gar nicht waschecht sind, sind sie dennoch sehr wertvolle Egalisierfarbstoffe die besonders in der Färberei schöner Damenstoffe (Roubaix, Lille usw.) wegen ihrer außerordentlich gleichmäßigen reinen Töne in sehr großen Mengen verwendet werden. Sie sind echter als die Indigosulfosäuren (Indigokarmin) und werden auch in Kombination mit Alizarinsaphirol, Alizarinreinblau und auch als „Blume" für weniger schöne Azo- und Chromazofarbstoffe verwendet. Sie halten sich in Mischung mit echten Produkten bedeutend besser und genügen in vielen Fällen vollkommen. Diese Farbstoffe eignen sich nur zum Färben von Wolle; auf Seide sind sie wegen ungenügender Affinität zur Faser unbrauchbar. Man stellt daraus auch lebhafte, lichtunechte Lacke (Substrate) dar, die geringe Bedeutung haben. Amidierte Cellulose wird angefärbt (*P. Karrer*).

Durch Ersatz der Arylgruppe, welche die Sulfogruppen enthält, durch Naphthalin oder Naphthalin- und Naphtholsulfosäuren entstehen die den Patentblau entsprechenden Diphenyl-Naphthylderivate. Ihre Nuance ist grün bis blau. Es sind wenige der patentierten Marken im Handel und wir können uns mit folgenden Vertretern begnügen.

Das Naphthalingrün V[4]) (Eriogrün B)[5]) entsteht durch Kondensation des Benzhydrols (aus Tetraäthyldiamidodiphenylmethan) mit der Naphthalindisulfosäure 2.7 und nachfolgende Oxydation[6]) (die 2.6- und die

[1]) B. 12, 802 (1879).

[2]) Auch über den m-Oxybenzaldehyd kann man das Patentblau recht befriedigend fabrizieren. Patente loc. cit.

[3]) Interessant sind noch eine Reihe weiterer Patentblau-Derivate.

Statt der m-Oxy- oder m-Nitro-Produkte sind m-Methyl (D.R.P. 73303. M. III. 162) (m-Tolyl) und m-Cyan-Körper (D.R.P. 70537. M. III. 162) dargestellt worden.

Durch nachträgliche Oxydation mit $Fe_2(SO_4)_3$ oder mit $K_2Cr_2O_7$ gehen die Farbstoffe der Patentblaugruppe in indigoblaue Farbstoffe über, sie haben keine Bedeutung (D.R.P. 60961. (M.) III. 152 und D.R.P. 62478. (M.) III. 153).

[4]) D.R.P. 110086 (M.) V. 199. D.R.P. 108129 (M.) V. 196.

[5]) D.R.P. 169929 (S.) VIII 195 vgl. D.R.P. 98072 V. 208.

[6]) Analoge Farbstoffe, welche aus der Naphthalin-α- oder -β-monosulfosäure erhalten werden, ziehen sehr schlecht auf Wolle und sind praktisch wertlos (D.R.P. 58969 By. III. 124). Ebenso haben diejenigen aus Cl-Naphthalinen (D.R.P. 111506 (M.) V. 198) und nachträgliche Sulfuration keine Bedeutung erlangt.

1.6-Säure geben ähnliche, aber etwas gelbere und weniger ausgiebige Farbstoffe). Dabei spielt die vollkommene Reinheit des Diäthylanilin die ausschlaggebende Rolle, Spuren von Monoäthylanilin erniedrigen die Ausbeute enorm.

Nachfolgendes Schema zeigt den Weg, auf welchem dieser Farbstoff am besten gewonnen wird[1]):

$(C_2H_5)_2$ N

2 [Ring] + CH_2O ⟶

(Siehe S. 211).

$(C_2H_5)_2$ N — [Ring] — CH_2 — [Ring] — N $(C_2H_5)_2$ —PbO_2⟶

Smp. 42°.

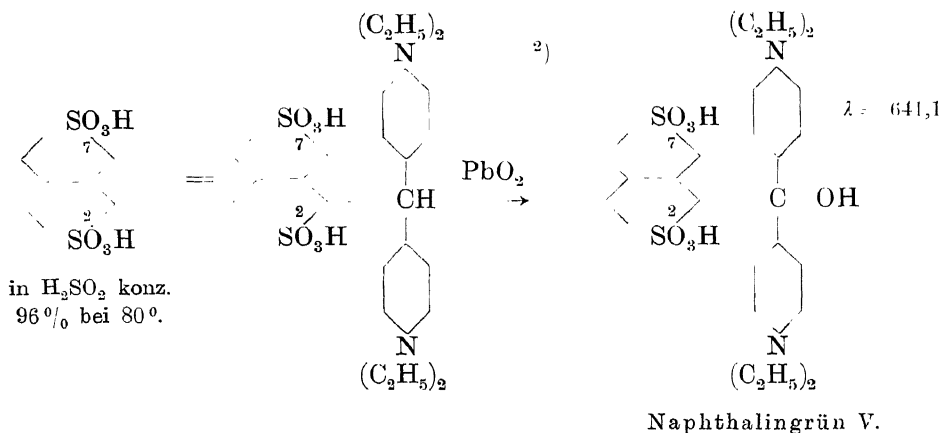
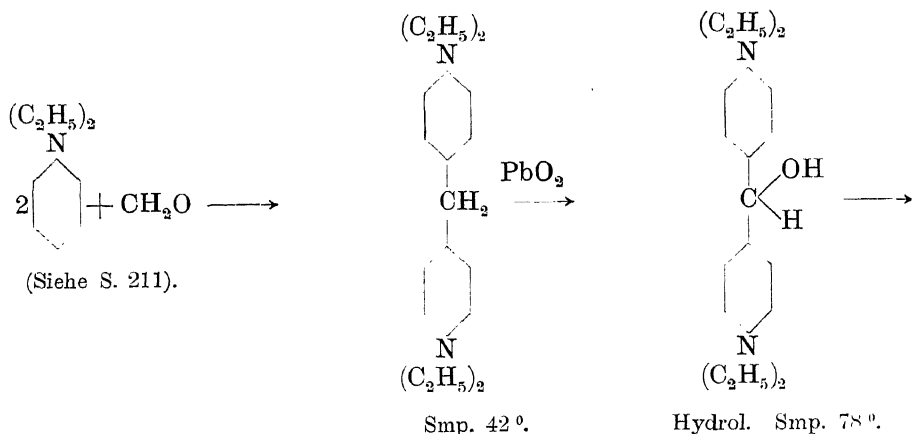
$(C_2H_5)_2$ N — [Ring] — C(OH)(H) — [Ring] — N $(C_2H_5)_2$ ⟶

Hydrol. Smp. 78°.

[Naphthalin] 7-SO_3H, 2-SO_3H = [Naphthalin] 7-SO_3H, 2-SO_3H — CH — $(C_2H_5)_2$ N [Ring], [Ring] N $(C_2H_5)_2$ [2]) —PbO_2→

in H_2SO_2 konz. 96 % bei 80°.

[Naphthalin] 7-SO_3H, 2-SO_3H — C OH — $(C_2H_5)_2$ N [Ring], [Ring] N $(C_2H_5)_2$ λ = 641,1

Naphthalingrün V.

Braunes Pulver: in H_2O blaugrün; mit HCl braun; mit NaOH heiß farblos; in H_2SO_4 gelbbraun.

Ein ganz analoger Farbstoff wird erhalten, wenn man das Hydrol aus Dimethylanilin mit β-Naphthol (β-Naphtholsulfosäure) kondensiert und den Leukokörper darauf oxydiert. Meist kondensiert man das β-Naph-

[1]) *Sandmeyer* hat diesen Farbstoff in einem Umgehungsverfahren nach einer allgemein anwendbaren Methode hergestellt (D.R.P. 169929 (Gy.) VIII. 195). Er kondensierte p-Dimethylamidobenzaldehyd (Smp. 73°) mit 1 Mol Dimethylanilin und 1 Mol Naphthalin 2.7-disulfosäure in reiner H_2SO_4 und oxydierte darauf mit PbO_2.

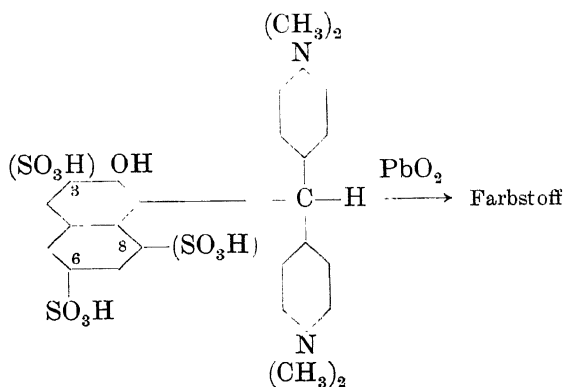
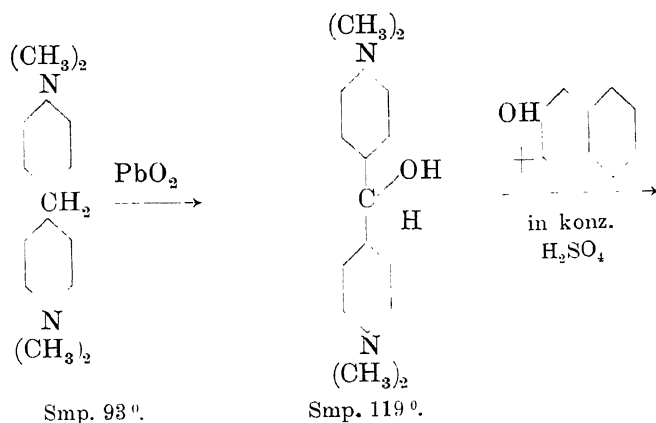
[2]) Man isoliert den Leukokörper durch Eingießen in Wasser. Der Leukokörper der 2.7-Naphthalindisulfosäure ist praktisch unlöslich, jener der 1.6-Säure leichter löslich.

thol mit dem Hydrol in Monohydrat, wodurch sich das Naphthol gleichzeitig sulfuriert. Dabei tritt die Sulfogruppe in 6-, und wahrscheinlich auch in 3- und daneben in 8-Stellung ein. Das Produkt, dessen Bildungsweise unten im Formelbilde wiedergegeben ist, heißt Wollgrün S[1]). Es färbt wie das Naphthalingrün V ein sehr reines Grün, etwas lichtechter als die Färbung mit Nachtgrün (siehe S. 231). Naphthalingrün V und Wollgrün S haben die andern grünen sauren Triphenylmethanderivate sozusagen ganz verdrängt. Sie dienen als Eigenfarbe für Seide, Wolle und Gloria (Woll-Seide) und werden erst in letzter Zeit von den lichtechteren Alizarinfarben (Alizarinviridin, Cyaningrün usw.) etwas konkurrenziert, wobei für die Triphenylmethanfarben der merkwürdige Umstand begünstigend in Betracht fällt, daß auf zinnbeschwerter Seide die Alizarinfarben nicht besonders lichtecht, oft nicht einmal lagerecht sind[2]).

$(CH_3)_2N$, CH_2, $N(CH_3)_2$ $\xrightarrow{PbO_2}$ $(CH_3)_2N$, C, OH, H, $N(CH_3)_2$ + OH (Naphthol) $\xrightarrow{\text{in konz. } H_2SO_4}$

Smp. 93°. Smp. 119°.

(SO_3H) OH, 3, 6, 8, $-(SO_3H)$, SO_3H — C—H mit $(CH_3)_2N$ und $N(CH_3)_2$ $\xrightarrow{PbO_2}$ Farbstoff

Wollgrün S, Cyanolgrün usw. $\lambda = 634{,}1$.

Braunviolettes Pulver: in H_2O grünblau; mit HCl braungelb; mit NaOH heiß violett; in H_2SO_4 braunviolett.

[1]) D.R.P. 58483 (By.) III. 120. Vgl. D.R.P. 31321 *Ewer* I. 90.

[2]) Freundliche Mitteilung von Dr. *Wilhelm Dürsteler*-Thalwil.

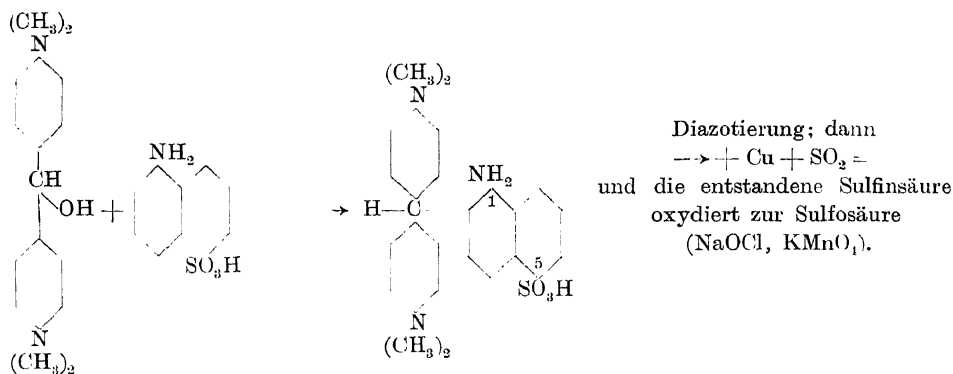
Sehr bemerkenswert ist es, daß hier nur das Dimethylderivat Interesse bietet, gerade umgekehrt wie beim Naphthalingrün V, wo nur das Diäthylanilin befriedigende Ausbeuten ergibt!

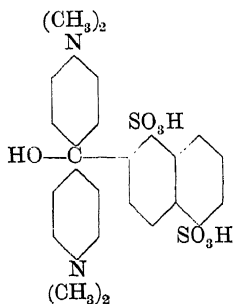
An Stelle von β-Naphthol kann man auch, wie erwähnt, mit Naphtholsulfosäuren (z. B. R-Säure) kondensieren, entweder nach dem *Bayer*schen Patent oder auch nach dem Umgehungsverfahren von *Sandmeyer* (loc. cit. S. 236, Fußnote 1).

Sandmeyer hat noch eine zweite Methode zur Darstellung von Farbstoffen vom Typus des Wollgrüns ausgearbeitet. Man geht von den Oxynaphthaldehydsulfosäuren [1]) aus und kondensiert sie mit Dialkylaminen [2]) (2 Mol).

Weniger wichtig ist das Neupatentblau, erhalten aus 1.5-Naphthylaminsulfosäure und dem Benzhydrol aus Dimethylanilin, wobei zum Schluß die NH_2-Gruppe nach der Reaktion von *Sandmeyer-Gattermann* ersetzt wird.

$(CH_3)_2N$–C₆H₄–CH(OH)–C₆H₄–$N(CH_3)_2$ + NH_2–C₁₀H₆–SO_3H → H–C[C₆H₄–$N(CH_3)_2$]₂–C₁₀H₅(NH_2)(1)(SO_3H)(5)

Diazotierung; dann → + Cu + SO_2 = und die entstandene Sulfinsäure oxydiert zur Sulfosäure (NaOCl, $KMnO_4$).

Das Neupatentblau färbt ein reines Blau, welches aber nicht besonders lichtecht ist, dagegen ist es wie das Wollgrün S ziemlich gut säure- und walkecht.

HO–C[C₆H₄–$N(CH_3)_2$]₂–C₁₀H₅(SO_3H)₂

Neupatentblau B [3]). λ in Wasser = 624,5 (B); 618,0 (4 B).

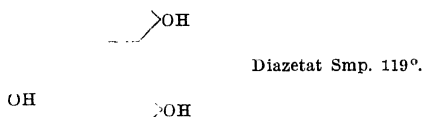
Blaues Pulver: in H_2O blau; mit HCl gelbgrün bis braun; mit NaOH blaugrün, heiß violett; in H_2SO_4 braungelb.

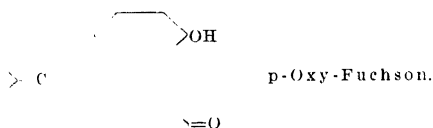
[1]) D.R.P. 97934 (Gy.). V. 140. [2]) D.R.P. 98072 (Gy.). V. 208.

[3]) D.R.P. 97286 (By.). V. 202, D.R.P. 97106 (By). V. 200. Vgl. D.R.P. 95830 (By.). V. 43. Darstellung aromatischer Sulfinsäuren.

Aurine der Malachitgrünreihe.

Lange Zeit erschien es, als ob das Gebiet des Malachitgrüns vollkommen erschöpft sei, und die Erfindungen bewegten sich in wohlbekannten Bahnen. *Sandmeyer* und seinen Mitarbeitern war es vorbehalten, eine neue und technisch interessante Gruppe des Malachitgrüns zu entdecken, welche er schon im Jahre 1889 ohne großen Erfolg bearbeitet hatte (siehe auch unter Rosolsäurederivate).

Der einfachste Vertreter ist das Benzaurin

Es wurde zuerst von *Doebner*[1]) aus Benzoylchlorid und Phenol dargestellt, später von *Russanow*[2]) aus Benzaldehyd und Phenol.

Nach neueren Untersuchungen[3]) kommt ihm die chinoide Formel zu

Durch Kondensation von Salicylsäure und ortho-Kresotinsäure mit Benzaldehyden, welche eine Methylgruppe oder ein Chloratom in Ortho-Stellung zur Aldehydgruppe haben, gelingt es, Hydroxylderivate mit zwei Auxochromen zu erhalten, welche als solche wertlos, dagegen in der Form ihrer Chromlacke wichtig geworden sind.

Der erste dieser Chromfarbstoffe war das Chromviolett (siehe S. 267, Rosolsäure), der erste wirklich interessante Farbstoff aber das Eriochromazurol B, erhalten aus 2.6-Dichlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure und darauffolgende Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure, eine Oxydationsmethode, die ebenfalls von *Sandmeyer* stammt.

Es wird auch der Farbstoff fabriziert, dessen Darstellungsmethode zuerst in dem D.R.P. 234027 (M.) X. 231; 25. März (1910) beschrieben wurde. Er unterscheidet sich vom Eriochromazurol lediglich dadurch, daß er nicht aus einem o-o-Dichlorbenzaldehyd erhalten wird, sondern nach der Benzhydrolmethode (siehe z. B. D.R.P. 49970 (*Geigy*) II. 50) mittels Formaldehyd und o-Kresotinsäure. Der neue Farbstoff kommt unter dem Namen Eriochromazurol BX in den Handel und hat sozusagen identische Eigenschaften wie sein Analogon. Die Formeln zeigen den Weg, über welchen man diese beiden Produkte gewinnt:

[1]) B. **12**, 1467 (1879). [2]) B. **22**, 1944 (1889). [3]) B. **56**, 98 (1923).

I. CH_3 NO_2 → Cl CH_3 NO_2 → CH_3 Cl NH_2 → CH_3 Cl Cl → $CHCl_2$ Cl Cl → CHO Cl Cl

OH
CH_3 COOH

COOH
OH
CH_3 in konz. H_2SO_4 → Cl, Cl –C–H + N_2O_3 ⟶ Eriochromazurol B.

CH_3 COOH
OH

λ in Sodalösung = 598,3 [554,1].

D.R.P. 199943 (Gy.) IX. 204.
Vgl. D.R.P. 198909 (Gy.) IX. 201.

Rotes Pulver: in H_2O braungelb; mit HCl rote Fällung; mit NaOH blauviolett; in H_2SO_4 kirschrot.

Die Darstellung des 2.6-Dichlorbenzaldehydes habe ich a. a. O. eingehend beschrieben.

II.

OH
CH_3 COOH

OH
COOH
CH_3 + CH_2O → in konz. H_2SO_4 CH_2

CH_3 COOH
OH

+ SO_2 (OH) (O—NO) CH_3 Cl CH_3 Cl

in konz. Schwefelsäure

Siehe das D.R.P. 234027 (M.) X. 231
Vgl. D.R.P. 344900 (*Cassella*) XIII. 342.

OH
CH_3 COOH

CH_3 Cl
–C–OH = Eriochromazurol BX.
CH_3 Cl

CH_3 COOH
OH

D.R.P. 234027 (M). X. 231 (1910).

Analoges Verhalten wie Marke B.

Man verwendet in der Technik das rohe Xylol, welches sich, wie schon *Sandmeyer*[1]) früher gefunden hat, sehr leicht mit Hydrolen kondensiert.

[1]) Siehe D.R.P. 178769 (Gy.) VIII. 198, ferner unter allgemeine Eigenschaften S. 223.

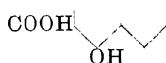
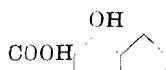
Der Farbstoff ist nicht ganz einheitlich, da er auch Isomere enthält, welche eine Methylgruppe und ein Chloratom in ortho-Stellung zum Carbinolatom enthalten. Beide Azurole färben unschöne Bordeauxtöne auf Wolle, die, mit Chromsäure nachbehandelt, in sehr reine und volle Blau übergehen, welche vollkommen walkecht und schwefelecht sind. Sie werden daher, trotz mäßiger Lichtechtheit, sehr viel für Damenstoffe verwendet, da sie ausgezeichnet egalisieren und eine prachtvolle „Blume" besitzen.

Die Wichtigkeit derartiger Produkte geht am besten aus der großen Zahl von Umgehungspatenten hervor, die besonders von den *Leverkusener Farbwerken* genommen wurden, ohne daß es gelungen wäre, eine technisch wertvolle Neuerung zu erfinden. Ferner sind auch die Amidoderivate von *Bayer* wegen ungenügender Lichtechtheit nirgends eingebürgert [1]). Auch die *Geigy*schen Produkte, welche neben dem Eriochromazurol geschützt wurden, sind ohne große Bedeutung geblieben, da sie gegenüber den Oxazinen keine besonderen Vorteile boten. Es seien genannt das Chromatblau [2]) (aus 2-Monochlor-5-nitro-benzaldehyd und o-Kresotinsäure), und das Eriochromcyanin R aus der Benzaldehydsulfosäure 1.2 (Erioglaucin!) und o-Kresotinsäure [3]). Auch das Eriochromazurol S [4]) aus 2-Chlor-6-Sulfobenzaldehyd (erhalten aus 2.6-Dichlorbenzaldehyd und neutralem Sulfit bei 150° [4]) hat sich nicht recht einbürgern können. Es hat sich mit der Zeit ein ähnlicher Zustand wie beim Auramin ergeben, wo sich trotz intensiver Arbeit der besten Köpfe zum Schluß nur ein oder zwei Produkte dauernd halten konnten. Die Produktion an Eriochromazurol B schätze ich auf ungefähr 100000 kg im Jahr, eigentlich eine sehr geringe Menge. Der Farbstoff war trotz der schwierigen Herstellung verhältnismäßig billig im Einstand, ca. 5 Fr. pro Kilo Typ.

Neuerdings hat die *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel (*Ciba*) einige neue Aurine patentiert, welche z. T. interessant sind. Durch Kondensation von Benzotrichlorid mit 1.2-Oxynaphthoesäure in Natronlauge unter Mitwirkung von „Naturkupfer" entsteht ein Farbstoff der Phenyldinaphthylmethanreihe:

OH
COOH

-C—OH

COOH
OH

Naphthochromgrün G.

D.R.P. 355115 (Ciba) 1921 (*Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel) XIV. [726].

Der Farbstoff färbt ein unscheinbares Grau, das durch Chromieren (auch auf Fluorchromsud) in ein recht lebhaftes, walkechtes Grün übergeht. Er ist aber schwierig zu färben (eigene Versuche). Wichtiger scheinen mir die Aurine, welche aus Tetrachlorkohlenstoff erhalten werden und die unter den Rosolsäurederivaten besprochen werden Siehe S. 267.

[1]) Chromoxanfarben D.R.P. siehe bei *Friedländer*, Bd. X, 206ff. (1908—1910).

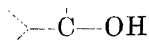
[2]) D.R.P. 198909 (Gy.) IX. 201. [3]) D.R.P. 189938 (Gy.) IX. 200,

[4]) Vgl. D.R.P. 88952 (Gy.) IV. 133 und D.R.P. 199943 (Gy.) IX. 204 (Beispiel 6).

Die Gruppe des Triamido-Triphenylcarbinols.

Das Fuchsin und seine Verwandten.

Typus: X

>—C—OH

X = salzbildende Gruppe: NH_2, N-Alkyl, N-Aryl, OH.

Über die historische Bedeutung des Fuchsins, sowie über Konstitution und die Darstellungsmethoden dieser Gruppe habe ich schon früher das Wesentliche gesagt.

Noch heute sind das Fuchsin und seine Verwandten von sehr großer Bedeutung, und die Methoden der Darstellung sind weitgehend abgeändert worden, obschon gerade beim eigentlichen Fuchsin seit langer Zeit keine Neuerungen zu verzeichnen sind. Die alte *Verguin*sche Methode, bestehend in der Oxydation von rohem Anilin mit $SnCl_4$ ist allerdings schon lange verlassen und man unterscheidet heute in der Hauptsache drei verschiedene Verfahren zur Gewinnung des einfachsten Fuchsins.

1. Man oxydiert ein bestimmtes Gemisch von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin mit Arsensäure (Verfahren von *Nicholson* 1859).

2. Man oxydiert ein solches Gemisch nach dem Vorschlage von *Coupier* mit Nitrobenzol unter Mitwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure [1869].

3. Man stellt zuerst aus Formaldehyd und Anilin das Diamido-Diphenylmethan her und oxydiert diese Base mit Anilin zusammen, mit Salzsäure, Nitrobenzol und Eisenchlorür nach *Coupier*, „Neufuchsin“. *Homolka* [1889].

Alle andern Vorschläge, die heute nur noch historische Bedeutung haben, wurden in der geschichtlichen Einleitung kurz erwähnt[1]).

Es ist klar, daß nur bei der 3. Methode, welche meist als Neufuchsinmethode bezeichnet wird, einheitliche Produkte entstehen können. Aber auch hier werden niemals quantitative Ausbeuten erzielt, und das Problem, Fuchsin in wirklich befriedigender Weise zu gewinnen, ist noch ungelöst.

Ferner ist es bemerkenswert, daß bei der Methode von *Nicholson* und *Coupier* immer ein Gemisch von Anilin und o-Toluidin zusammen mit p-Toluidin verwendet wird, da, wie bei der Fabrikation des Safranins, nur dann gleichmäßige und einigermaßen günstige Ausbeuten erhalten werden.

---

[1]) Siehe z. B. *O. Mühlhäuser*: Die Technik der Rosanilinfarbstoffe, S. 105—217. Stuttgart 1889.

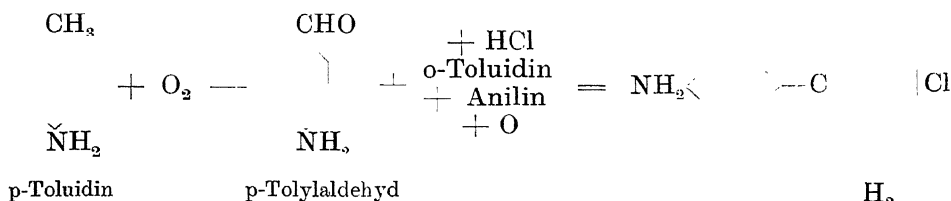
Die Bildungsweise des Fuchsins nach der 1. und 2. Methode wird durch folgendes Schema erläutert:

1. und 2.

nach *Nicholson* und *Coupier*

CH_3 + O_2 — CHO + HCl + o-Toluidin + Anilin + O = NH_2 — C | Cl

NH_2 — NH_2 — NH_2 — H_3 — NH_2

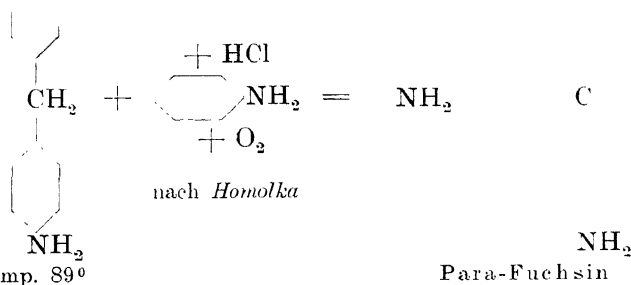
p-Toluidin — p-Tolylaldehyd

Man erhält also ein Methyl-Triamido-Triphenylcarbinol, welches aber färberisch die gleichen Eigenschaften hat wie das unmethylierte Produkt, da die CH_3-Gruppe in m-Stellung zum Carbinol steht. Bei der Gewinnung aus Formaldehyd und Anilin entsteht ein vollkommen einheitliches Produkt:

3. NH_2 — NH_2

CH_2 + HCl + NH_2 + O_2 = NH_2 C

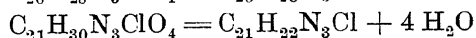
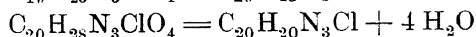
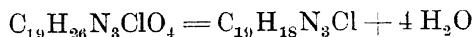
nach *Homolka*

NH_2 — NH_2

Smp. 89° — Para-Fuchsin

Metallisch grüne Krystalle: λ in Wasser = 543,9; 487,1. NaOH: farblos. H_2SO_4: gelb: Baumwollfarbstoff.

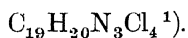
Auch hier wird meist nicht auf das obenstehende Produkt hingearbeitet, da es günstiger ist, an Stelle des Anilins das o-Toluidin zu verwenden (Neufuchsin).

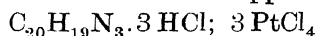
Eigenschaften des Fuchsins oder Methyl-Triphenyl-Triamido-Carboniumchlorid [1].

$$C_{19}H_{26}N_3ClO_4 = C_{19}H_{18}N_3Cl + 4\,H_2O$$
$$C_{20}H_{28}N_3ClO_4 = C_{20}H_{20}N_3Cl + 4\,H_2O$$
$$C_{21}H_{30}N_3ClO_4 = C_{21}H_{22}N_3Cl + 4\,H_2O$$

Das Fuchsin bildet grünglänzende Krystalle, welche oft sehr schön ausgebildet sind. Je nach der Krystallisationsart erscheint das Produkt in der Form von kleinen Prismen oder schönen, oktaederähnlichen Gebilden die bis zu 2 cm Durchmesser haben. Es wird weiter hinten auf diese, Verhältnisse eingegangen werden. Der Farbstoff löst sich in Wasser von 15° ungefähr 1 in 400 g Wasser, bei 100° ungefähr 1 in 80 g Wasser Ein Zusatz von Säure bewirkt bedeutend leichtere Löslichkeit des Salzes.

[1]) *Rosenstiel*: Bl. (3) 9, 699; J. f. prakt. Chem. 87, 227; *Heumann* I. 168.

Viel Säure bildet ein dreisäuriges, gelbbraunes Salz von der Zusammensetzung:

$$C_{19}H_{20}N_3Cl_4$$ [1]).

Es bildet mit Platinchlorid ein schönes Doppelsalz von der Formel

$$C_{20}H_{19}N_3 . 3\,HCl;\ 3\,PtCl_4$$

Die Salze des Fuchsins gehen mit Lauge zuerst in die farbigen Ammoniumbasen über:

NH_2 CH_3 NH_2 —C OH NH_2

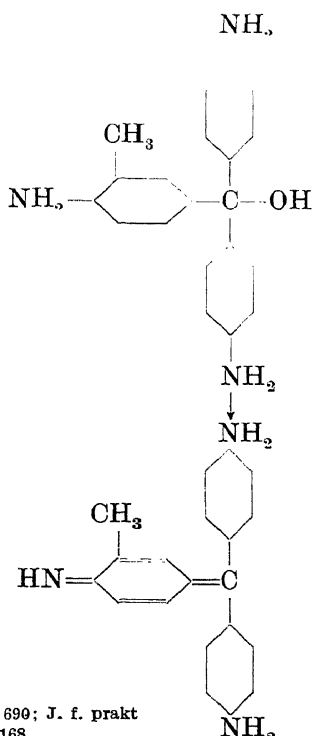
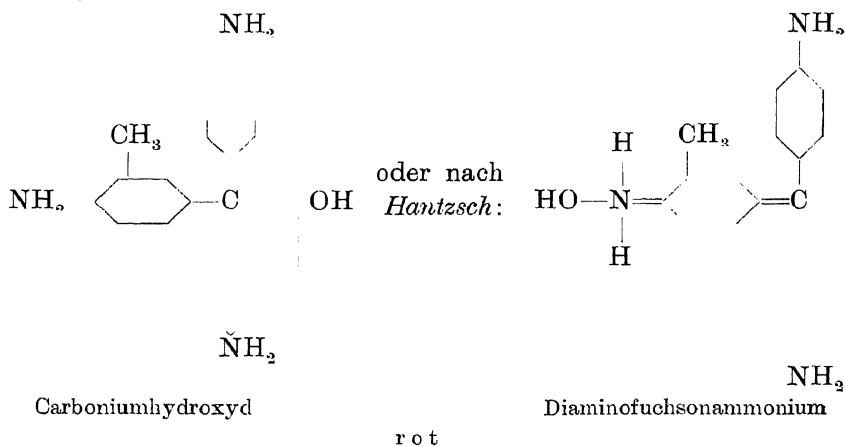
Carboniumhydroxyd

oder nach *Hantzsch*:

NH_2 H CH_3 HO—N= =C H NH_2

Diaminofuchsonammonium

rot

NH_2 CH_3 NH_2—C—OH NH_2

Die roten Basen verwandeln sich darauf in das farblose Carbinol. Farblose Nadeln aus Wasser. Smp. 185°. Geht bei 200° über in:

↓

NH_2 CH_3 HN= =C NH_2

die Imidbase von *Homolka* oder Diamidofuchsonimin nach:

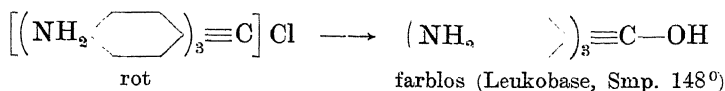
W. L. Jennings: Ber. 36, 4025 (1903).

A. v. Baeyer und *Villiger*: Ber. 37, 2856 (1904).

[1]) *Rosenstiel*: Bl. [3] 9, 690; J. f. prakt Chem. 87, 227; *Heumann* I. 168.

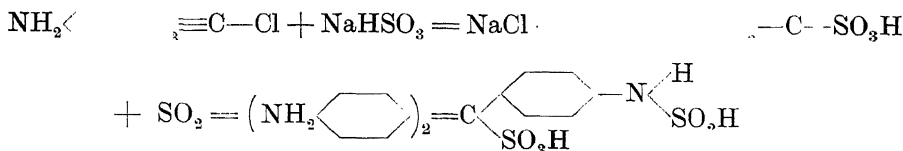
Das Para-Rosanilin von der Formel:

$$\left[\left(NH_2\langle\quad\rangle\right)_3\equiv C\right]Cl \longrightarrow \left(NH_2\langle\quad\rangle\right)_3\equiv C-OH$$

rot farblos (Leukobase, Smp. 148°)

gibt ebenfalls ein farbloses Carbinol, welches bei 220° innerhalb $^1/_2$ Stunde 90% seines Wassergehaltes verliert und in ein amorphes Anhydrid übergeht. Mit Salzsäure bildet sich das farbige Salz zurück.

Mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfit entsteht eine farblose „schweflige Säureverbindung" (siehe auch S. 209):

$$NH_2\langle\quad\rangle\equiv C-Cl + NaHSO_3 = NaCl + \quad\rangle-C-SO_3H$$

$$+ SO_2 = \left(NH_2\langle\quad\rangle\right)_2=C\langle{}^{\langle\quad\rangle-N\langle{}^{H}_{SO_2H}}_{SO_3H}$$

N-Sulfinsäure der Parafuchsinleuko-Sulfosäure.

Literatur loc. cit. S. 210.

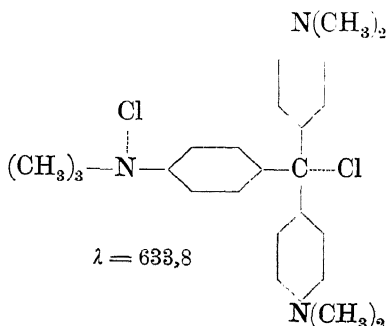
Diese Additionsverbindung gibt beim Erwärmen, besonders mit verdünnter Salzsäure, leicht und quantitativ das Fuchsinsalz zurück, und Acetaldehyd bildet sofort eine rote Verbindung (loc. cit. S. 210).

Mineralsäure im Überschuß bildet aus den „Fuchsinen" zuerst grünbraune, dann gelbe Salze, wobei wahrscheinlich die Salzsäure stufenweise in den Komplex eintritt (Tri-Salz). Beim Verdünnen mit Wasser werden die umgekehrten Farbveränderungen beobachtet.

Tannin bildet ein „gerbsaures Salz", welches besonders in Verbindung mit Antimonylsalzen erlaubt, das Fuchsin auf Baumwolle waschecht zu fixieren.

Durch Erhitzen des Fuchsins mit Halogenalkylen werden die NH_2-Gruppen stufenweise durch die $N(Alkyl)_2$-Gruppen ersetzt und schließlich bildet sich durch Addition an eine der Alkylaminogruppen ein Trialkylammoniumsalz, so daß diese Gruppe als Auxochrom ausscheidet. Derartige Farbstoffe haben reine Grün-Nuance und kamen einst als Methylgrün (Hofmanns-Grün) auf den Markt:

$$(CH_3)_3-\underset{\displaystyle Cl}{N}-\langle\quad\rangle-\underset{\displaystyle C_6H_4N(CH_3)_2}{\overset{\displaystyle C_6H_4N(CH_3)_2}{C}}-Cl$$

$\lambda = 633,8$

Erster Erfinder: *Lauth* v. *Baubigny* sowie *Monnet* v. *Réverdin*.
Hoffmanns-Grün; Methylgrün; Vert Etincelle (1873).
Ber. 6, 363 (1873) und *Schultz*, Nr. 825. 519.

Grüne Krystalle: in H_2O blaugrün; mit HCl rotgelb; mit NaOH farblos; in H_2SO_4 rotgelb.

Das Handelsprodukt ist das Chlorzinkdoppelsalz: $C_{26}H_{33}N_3Cl_2 + ZnCl_2$.

Durch bloßes Erwärmen, sogar des gefärbten Stoffes, wird die addierte Chlormethylgruppe verflüchtigt und der Farbton schlägt über Grau nach Violett um. Diese Farbstoffe werden heute nur noch in sehr geringen Mengen gebraucht, und ich habe sie noch nie in der Praxis angetroffen.

Das Fuchsin aus Anilin und p-Toluidin, das p-Triamido-Triphenylcarbinol bzw. seine Salze nennt man allgemein para-Rosanilin, auch para-Fuchsin. Das Fuchsin aus Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin heißt Rosanilin (Homorosanilin) oder Fuchsin. Da die Ausbeuten, wie schon erwähnt wurde, beim para-Fuchsin unbefriedigend sind, stellt man fast ausschließlich das Fuchsin her (Formel S. 244). Die Zusammensetzung des Fuchsins ist ziemlich konstant und kann zu $C_{20}H_{20}N_3Cl + 4\,H_2O$ angenommen werden. Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind prachtvoll rot, das Absorptionsspektrum ist charakteristisch.

$\lambda = 546{,}5$ und $499{,}2$ in H_2O; $\lambda = 554{,}6$ und $502{,}0$ in Alkohol, außerordentlich scharf.

Darstellung des Fuchsins. Genauere Angaben über die Darstellung des Fuchsins haben *Mühlhäuser* und auch *Harmsen* gegeben. Beide beschreiben im wesentlichen das Arsensäureverfahren [1]). Man erhitzt zu diesem Zwecke am besten ein Gemisch von 33,3 Teilen Anilin, 24,0 Teilen p-Toluidin und 42,7 Teilen o-Toluidin zusammen mit 168 kg Arsensäure von 74° Bé. in einem eisernen Kessel mit Stäben und absteigendem Kühler vorsichtig auf 184°. Innerhalb ungefähr 3 Stunden ist im großen diese Temperatur ohne Überschäumen zu erreichen, wobei immer etwas Wasser und Anilin abdestilliert. Die Schmelze wird mit der Zeit dunkler, färbt sich bronzefarbig und erstarrt nach ungefähr 8 Stunden zu einer grünglänzenden glasigen Masse. Man steigert die Temperatur vorsichtig auf höchstens 190°, da darüber ein Teil des Farbstoffes zerstört wird. Wenn die Schmelze zähe wird, entleert man sie durch einen Stutzen, der durch das Ölbad hindurchgeht in flache Bleche. Die Schmelze wird darauf unter Druck aufgekocht (1,5 Atm.), worauf man heiß filtriert und das klare Filtrat mit Salzsäure und Kochsalz vollständig ausfällt. Der Rückstand wird weiter extrahiert und liefert unreine Produkte, die von Violett (Cerise) bis zu Braunrot (Marron) gehen. Die erste Fällung wird nun mit Wasser und ca. 2% HCl gelöst und vorsichtig mit ungefähr 2% Kochsalz bei 100° versetzt, worauf man die überschüssige Salzsäure mit Soda genau neutralisiert. Innerhalb zweier Tage krystallisiert das Fuchsin aus der Lösung an den eingehängten Holzstäben und an dem Schwimmdeckel aus. Man erhält aus 100 kg Ansatz nach *Mühlhäuser* ungefähr folgende Ausbeuten: 4 kg ganz große Krystalle (Diamantfuchsin, oder Fuchsin OO) 11 kg Fuchsin O und 5 kg Fuchsin B. Zusammen also rund 20 kg oder unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Anilins rund 30—35% der Theorie. Die Fuchsin-B-Krystalle werden meist noch einmal umkrystallisiert und als Rosanilin verkauft. Aus den verschiedenen Mutterlaugen und weiteren Extrakten erhält man unreinere Produkte, die z. T. phenylierte Fuchsine darstellen und die unter dem Namen Rosanilin, Cerise und Marron verkauft werden. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens ist die große Giftigkeit der entstehenden arsenigen Säure und der noch giftigeren Arseno-(?) und Arsin-Arylderivate. *Mühlhäuser* berichtet aber, daß in seiner Praxis niemals ein Todesfall vorgekommen sei, daß dagegen ein Arbeiter, der einmal gezwungen war, eine Arsenikvergiftung mit Magnesia und Ferrosalz zu bekämpfen, nicht mehr dazu zu bewegen war, sich der Vergiftungsgefahr noch einmal auszusetzen [2]). Das „Arsensäure-Fuchsin" gibt nach allgemeiner Ansicht die schönsten Krystalle und die reinsten Anilinblau. Ob diese allgemeine Ansicht

[1]) Lit. *Schultz* 512. [2]) *Mühlhäuser*: Dingler Polytechn. Journal 266, 455ff. (1887).

berechtigt ist, wage ich nicht zu behaupten, da es auch gelingt, schöne Kristalle aus dem nun zu besprechenden Fuchsin nach der Methode von *Coupier* zu erhalten.

Die *Coupier*sche Methode [1]) schließt sich eng an die von *Nicholson* an. An Stelle der giftigen Arsensäure werden aber Nitrobenzol und Eisensalze oder auch Nitrotoluol, Nitronaphthalin, Pikrinsäure usw. [2]) verwendet. Der Ansatz wird fast gleich gemacht wie beim Arsensäureverfahren, nur muß man das Anilin z. T. mit Salzsäure in das salzsaure Salz überführen. Man kann z. B. wieder das gleiche Mischungsverhältnis wie vorher anwenden, also 33,3% Anilin, 24% p-Toluidin und 42,7% o-Toluidin. Dazu kommen 55% des Gesamtgewichtes an Nitrobenzol, und man sättigt $^2/_3$ der Basen mit Salzsäure von 30% HCl. Nun entwässert man die Masse bei absteigendem Kühler im Eisenkessel, wobei man das Nitrobenzol und das nicht zu neutralisierende Anilin meist erst bei 135° zugibt, nachdem fast alles Wasser abgetrieben ist; dann werden 2% Eisenfeile (Gußeisenpulver oder auch Eisenchlorür) zugesetzt. Man steigert nun die Temperatur wie beim Arsenverfahren innerhalb ungefähr 8 Stunden auf 190°, worauf man die Schmelze wieder durch den Ablaufstutzen auf flache Bleche entleert. Die Aufarbeitung erfolgt oft ganz gleich wie schon beschrieben, dagegen kann man beim Nitrobenzolverfahren mit Vorteil eine Modifikation anwenden, sofort die ganze Menge des Fuchsins in sehr reiner Form ergibt. Diese Arbeitsweise besteht im folgenden. Man pulverisiert die grünglänzende harte Schmelze im Desintegrator oder auch in der Mahltrommel mit Eisenkugeln. Darauf behandelt man sie mit so viel 10%iger Salzsäure, die 5% NaCl enthält, daß die Reaktion stark mineralsauer wird (Congopapier), worauf man vom unveränderten Anilin bei ungefähr 50° abfiltriert und die Filterkuchen noch mit Salzwasser auswäscht. Die Schmelze enthält nun alles Fuchsin, das Cerise, das Marron und das Phosphin (siehe weiter hinten). Sie wird nun mit 5% des Gewichtes an Soda im verbleiten Kessel mit Wasser zu einer Paste angerührt und darauf mit SO_2 bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gesättigt. Es geht bei dieser Behandlung nur das Fuchsin als fuchsinschweflige Säure in Lösung, während alle Nebenprodukte zurückbleiben. Die hellbraune Lösung wird durch eine Filterpresse abfiltriert, nachdem man das überschüssige SO_2 abgeblasen hat. Die klare Lösung der Sulfonsäure wird nun mit der nötigen Menge Salzsäure versetzt und im geschlossenen Kessel auf 100° erwärmt, wobei sich das Fuchsin quantitativ zurückbildet. Die schweflige Säure verwendet man sofort wieder zur Verarbeitung der nächsten Schmelze. Die salzsaure Lösung wird darauf mit Soda neutralisiert und mit 2—5% Kochsalz das Fuchsin gefällt. Aus 100 Teilen „Anilinöl" entstehen gegen 30 kg Fuchsin, oder auf das verbrauchte Anilin ungefähr 50% der Theorie.

Zur Herstellung schöner Krystalle, die für den Export nach dem Osten verlangt werden, muß man die Lösungen mit 1% 30%iger Salz-

[1]) Ber. 6, 423 (1873) und zit. [2]) Siehe z. B. die Zusammenstellung in *Heumann* auf S. 134, I. Band.

säure versetzen und das Fuchsin in großen Mengen bei Gegenwart von 2% Kochsalz sehr langsam innerhalb 4—5 Tagen auskrystallisieren lassen. Ein Zusatz von 1% Anilinsalz wird von vielen Chemikern als günstig bezeichnet. Zusätze von Arsensäure geben grünblauglänzende Krystalle, Chlorkali und andere Zusätze haben nach meinen Versuchen keinen Einfluß.

Die Nebenprodukte finden sich z. T. in den Mutterlaugen, z. T. in den Rückständen der ersten und zweiten sauren Extraktion. Es sind wenig genau definierte Produkte, wahrscheinlich unreine phenylierte, teilweise in Azine (siehe Mauveïn) umgewandelte Fuchsine, ferner hochmolekulare braunrote Kondensationsprodukte (Marrons), deren Gewinnung heute wenig Interesse bietet. Auch ganz unlösliche schwarzbraune wertlose Zersetzungsprodukte werden erhalten, die man als „Humussubstanzen" bezeichnete, eine ganz sinnlose Benennung. Details geben *Mühlhäuser* und *Harmsen*.

Größeres Interesse bietet ein wohldefiniertes Nebenprodukt, das in Mengen bis zu 18% der Gesamtschmelze entstehen kann, das Phosphin. Es bildet sich durch o-Kondensation eines Moleküls Fuchsin, hat die Zusammensetzung eines Akridins und soll bei diesen besprochen werden. Wichtig ist die Tatsache, daß das leichtlösliche salzsaure Phosphin ein recht schwerlösliches Nitrat bildet, so daß man es mit Soda aus den verschiedenen Mutterlaugen als unlösliche Base fällen kann, worauf man es von den Begleitsubstanzen durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure leicht rein erhält. Näheres siehe unter Akridine. Auch *Heumann* I, S. 245.

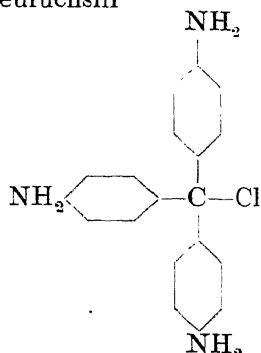
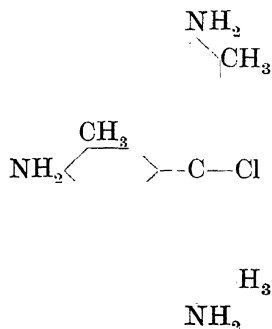
Die Frage, was aus dem Nitrobenzol, welches als Oxydationsmittel dient, werde, hat noch keine ganz einwandfreie Beantwortung gefunden. Es scheint aber fast sicher zu sein, daß kein Nitrobenzol an der Fuchsinbildung teilnimmt, da z. B. Nitrochlorbenzol, an Stelle des Nitrobenzols verwendet, kein chloriertes Fuchsin gibt. Dieser Schluß ist aber keineswegs zwingend und die Frage hat auch nur akademisches Interesse.

Das Fuchsin dient zum Färben von allen möglichen Materialien, besonders von Papier, Kokos und Jute.

Das Neufuchsin. Das Neufuchsin wird nur wenig hergestellt, da es wie das später zu behandelnde Krystallviolett zu teuer ist. Man erhält das Neufuchsin

NH_2 | NH_2, CH_3

$NH_2\langle\ \rangle$—C—Cl | CH_3, $NH_2\langle\ \rangle$—C—Cl

NH_2 | H_3, NH_2

para-Fuchsin
λ in Wasser = 543,9; 487,1

Neufuchsin 0 (M.) (s. S. 243)
λ in Wasser = 550,9; 490,2

aus dem Diamido-Diphenylmethan, resp. dem Diamido-Ditolylmethan durch die Fuchsinschmelze nach der Methode von *Coupier*. Beide Marken, die man meist als para-Fuchsin resp. Neufuchsin bezeichnet, sind von *Homolka* [1]) schon 1889 erfunden worden. Obschon diese Darstellungsweise in diesem Spezialfall kein großes Interesse bietet, ist sie doch darum von größter Bedeutung, weil sie es ermöglichte, ganz allgemein Triphenylmethan- und Diphenylmethanfarbstoffe zu erzeugen, die sonst der Synthese unzugänglich wären. Das para-Fuchsin und das Neufuchsin kann man natürlich auch durch gemeinsame Oxydation von Anilin mit p-Toluidin resp. o-Toluidin nach dem Arsensäure- oder Nitrobenzolverfahren erzeugen, wobei man auch statt des Nitrobenzols das p-Nitrotoluol oder beim Neufuchsin das o-Nitrotoluol verwendet [2]).

Mit der Neufuchsinsynthese (M.) läßt sich auch eine Trennung von o- und p-Toluidin kombinieren, indem man das Gemisch (techn.) beider mit HCOH kondensiert, es reagiert nur das o-Toluidin, mit Wasserdampf destilliert erhält man das p-Toluidin rein. Die Diphenylmethanbase wird auf Neufuchsin verarbeitet. D.R.P. 87615 (M.) IV. 65.

Die Anforderungen, die man heute an die verschiedenen Fuchsinmarken stellt, zeigen deutlich die großen Fortschritte, welche im Laufe der Jahre gemacht wurden. Während sich die Färber, als das erste Fuchsin auf den Markt kam, um die Lieferungen rissen und die Fabrikanten Preise bis zu 2000 Fr. pro kg für ein Fuchsin verlangen durften, welches heute überhaupt unverkäuflich wäre, ist jetzt die Konkurrenz auf diesem Gebiete so groß geworden, daß nur noch ganz wenige Farbwerke sich mit dieser unsauberen Fabrikation befassen. Es werden für den Export möglichst große und glänzende Krystalle verlangt und die Preise bewegen sich für das Kilogramm, je nach Krystallform (Aspekt) und Farbton zwischen 8—30 Fr. Die Fuchsine nach *Nicholson* geben leichter reine Anilinblau mit guter Nachtfarbe (s. d.), die Fuchsine nach *Coupier* sind billiger und wegen der Verwendung des Nitrobenzols als Oxydationsmittel fast ungiftig zu fabrizieren. Die Färbungen dagegen sind beim Arsensäure- und beim Coupier-Fuchsin identisch. Es ist auch hier möglich, bei richtiger Innehaltung der Krystallisationsbedingungen schöne und große Krystalle zu erhalten (siehe die Bemerkung auf S. 247).

Durch Behandlung des Fuchsins mit schwacher, rauchender Schwefelsäure [3]) bei ungefähr 40° entsteht eine Sulfosäure, die Wolle gleich wie der basische Farbstoff anfärbt. Die Sulfogruppe oder die Sulfogruppen stehen in meta-Stellung zum Carbinolatom, weshalb das „Säurefuchsin" die gleiche Nuance wie der unsulfurierte Farbstoff hat und gleichzeitig alkaliempfindlich ist. Säurefuchsin oder Fuchsin S ($\lambda = 549{,}5$ und $538{,}0$ in Wasser) wird wegen der schönen, allerdings sehr unechten Färbungen

[1]) D.R.P. 59775 (M.) (1889) III. 113 und D.R.P. 61146 (M.) III. 112.

[2]) *Walther*, 1887; vgl. Bul. Soc. ind. Mulh. 1895, 82.

Das Parafuchsin läßt sich auch nach der Methode *O. Fischers* aus p-Nitrobenzaldehyd, 2 Mol Anilin und nachträglicher Oxydation gewinnen. Ber. 11, 1079 (1888). D.R.P. 16766 (*O. Fischer*) I. 54. Vgl. D.R.P. 16750 (*O. Fischer*) I. 57.

[3]) D.R.P. 2096 (B.) I. 108 und D.R.P. 8764 (*Jakobsen*) I. 110 (mit SO_3HCl).

viel verwendet. Seine Farbstärke, auf das Molekül berechnet, ist ungefähr gleich groß wie die des Alizarinrubinol R (Versuche von Dr. *Kern-Thalwil*).

Die wichtigeren technischen Namen für Fuchsin sind: Magenta (nach der Schlacht bei Magenta so geheißen!), Diamantfuchsin, Rubin I, II usw., Azaleïn, Rosanilin (für die umkrystallisierten Fuchsine II. Krystallisation), Cerise (unreine Nachprodukte), Grenadin, wie Cerise, Marron für die letzten braunroten Nachprodukte, Fuchsinponceau usw. (*Schultz* Nr. 512).

Alkylderivate des Fuchsins.

Wir haben bei dem Malachitgrün gesehen, daß die Grundsubstanz, das Diamido-Triphenyl-Carbinol, technisch keine Bedeutung hat, im Gegensatz zum Triamidokörper, dem Fuchsin. Es ist nun klar, daß die Alkylderivate des Fuchsins ebenfalls wertvolle Farbstoffe sein müssen. Die Alkylgruppen, welche als Substituenten in Frage kommen, sind die Alkyl- (CH_3 und C_2H_5) und die Benzylgruppe. Durch Substitution der Wasserstoffatome der Amidogruppen des Triamidotriphenylcarbinols mit Alkylgruppen entstehen Farbtöne, welche gegenüber der Fuchsinnuance gegen Blau verschoben erscheinen. Die Benzylderivate zeichnen sich im Gegensatz zu den Methyl- und Äthylderivaten dadurch aus, daß sie sehr schöne saure Farbstoffe geben, welche unter dem allgemeinen Namen Säureviolett zu den wertvollsten violetten Farbstoffen der ganzen Farbenchemie gehören.

Um diese Violett zu fabrizieren, benutzt man, je nach der Konstitution des gewünschten Farbstoffes, drei verschiedene Methoden. Erstens, wie beim Fuchsin, eine „Zufallsreaktion", zur Herstellung des wichtigsten basischen Vertreters der Violett, dem Methylviolett. Zweitens zur Herstellung des Hexamethyl-Fuchsins, dem Krystallviolett die Ketonkondensation (siehe S. 215) und schließlich die Hydrolkondensation mit darauffolgender Oxydation, welche sich besonders zur Herstellung komplizierterer Säureviolett allen andern als überlegen erweist.

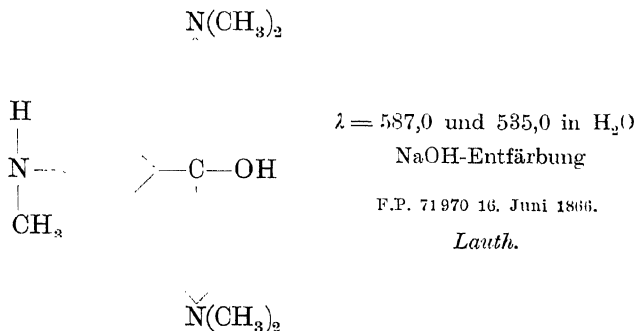
Das einfachste Alkylderivat, resp. jenes, welches durch die einfachste, wenn auch chemisch nicht ganz eindeutige Reaktion, erhalten wird, ist das Penta-(Hexamethyl-)Fuchsin, oder Methylviolett[1]:

$N(CH_3)_2$

H
|
N— — C—OH
|
CH_3

$N(CH_3)_2$

$\lambda = 587{,}0$ und $535{,}0$ in H_2O
NaOH-Entfärbung

F.P. 71 970 16. Juni 1866.

Lauth.

Dieses Produkt wurde zuerst von *Lauth* im Jahre 1861 beobachtet und durch die renommierte Pariser Firma *Poirrier* schon 1866 in den Handel

[1] (*Wagners* J. 12, 551 (1866); F.P. 71970 (1866). Mon. scient. 1861, 336.

gebracht. Es entsteht durch Mischen von Dimethylanilin mit Kupfersalzen, wenig Wasser und Phenol als Katalysator, wobei Luft als Oxydationsmittel dient und Kochsalz, wie beim Auraminverfahren, nach *Sandmeyer* zur Vergrößerung der Oberfläche des Reaktionsgemisches zugesetzt wird.

Mühlhäuser und *Harmsen*, die schon wiederholt genannt wurden, geben so ziemlich identische Vorschriften. Nach diesen Autoren werden z. B. 175 kg Kochsalz, 10 kg Kupfervitriol, 8 kg Phenol und 2 kg Wasser innig gemischt. Darauf gibt man 20 kg Dimethylanilin hinzu und erwärmt die Mischung unter stetem Rühren auf 55^{0}, wobei die Luft freien Zutritt haben muß. Für kleine Ansätze genügt es, wenn man die Masse häufig umschaufelt, dagegen muß man bei großen Ansätzen, wo die innige und gleichmäßige Mischung besonders wichtig ist, ganz andere Mittel anwenden. Man hat z. B. in den *Basler Farbwerken* diese Mischung in Knetapparaten nach *Werner* und *Pfleiderer* vorgenommen, welche den großen Vorteil haben, daß sie leicht gekühlt oder erwärmt werden können, da bei Ansätzen von 100–200 kg Dimethylanilin die Reaktion leicht so stürmisch vor sich gehen kann, daß ein großer Teil des Farbstoffes verharzt. Auch gelingt es natürlich beim geschlossenen Apparate durch Regulierung der Luftzufuhr, die Oxydation nach Wunsch zu leiten.

Die Reaktion geht immer unter Abspaltung von Formaldehyd vor sich, dessen Bildung leicht am Geruch erkannt werden kann, so daß eigentlich die Bildung des Methylviolett eine besondere Variation der *Homolka*schen Fuchsinsynthese darstellt[1]).

Die Wirkung des Phenols dagegen ist noch heute unaufgeklärt. Bei kleinen Ansätzen, wie sie *Harmsen* und *Mühlhäuser* angeben, ist die Reaktion in 6—8 Stunden beendet, dagegen dauert sie bei großen Mengen gegen 16 Stunden, wobei man zum Schlusse die Temperatur bis 80^{0} steigert. Die bröckelige, metallglänzende Masse wird darauf mit Salzsäure und Wasser extrahiert, wie das Fuchsin nach der SO_2-Methode. Die Base, welche nun als Chlorhydrat vorliegt, enthält noch etwas Phenol, Cuprosalz und Verunreinigungen. Man löst nun in verdünnter Salzsäure, fällt das Kupfer sehr vorsichtig mit Schwefelnatrium und filtriert vom Schwefelkupfer ab.

Man kann natürlich auch das ganze Gemisch sofort mit Soda oder Kalk alkalisch machen, das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abtreiben, die alkalische Phenollösung von der Base + CuO abfiltrieren und dann wie angegeben verfahren.

Das Methylviolett wird darauf direkt zur Trockene verdampft und als messinggelbglänzende Masse, die sich mit intensiver Violettfarbe in Wasser löst, erhalten.

Die Ausbeuten können bis zu 100$^{0}/_{0}$ des Gewichtes an verbrauchtem Dimethylanilin betragen, so daß das Verfahren als technisch ausgezeichnet bezeichnet werden darf (Details *Harmsen*, *Mühlhäuser*, loc. cit.).

---

[1]) Dimethylanilin spaltet unter bestimmten Bedingungen sehr leicht Formaldehyd ab, so z. B. bei der Darstellung des Methylenblau, wenn zuviel Oxydationsmittel verwendet wird, ganz besonders aber bei Gegenwart von $CuSO_4$.

Das Methylviolett wird durch Mineralsäure zuerst grün, dann gelb, und beim Verdünnen mit Wasser wird die umgekehrte Reihenfolge von Veränderungen beobachtet. Die Erklärung dieses Phänomens ist leicht. Die Salzsäure tritt in das Molekül ein, bildet stufenweise ein Ammoniumsalz mit den Dimethylammoniumgruppen, die als „Auxochrome" ausscheiden, so daß also zuerst das Spektrum des Malachitgrüns oder Methylgrüns (S. 225) entsteht und schließlich nur noch die Farbe des nicht substituierten Carboniumsalzes beobachtet wird (z. B. Triphenylcarboniumchlorid).

Das Methylviolett ist wegen seiner Billigkeit, wie das Fuchsin, sozusagen konkurrenzlos überall da, wo es nur auf intensive, reine Färbung ankommt. Es wird in erster Linie zur Herstellung von Kopiertinten in fast unglaublichen Mengen verbraucht, so für Farbbänder von Schreibmaschinen, Kopierstiften, Kopierkissen u. a. m. Die *Badische Anilin- und Sodafabrik* fabrizierte allein täglich 10 Tonnen des Farbstoffes, der sehr billig war. Heute sind die meisten der neugegründeten Fabriken begreiflicherweise wieder verschwunden und ich schätze den Weltverbrauch, nach allerdings sehr unbefriedigenden Angaben, auf ungefähr 15 000 kg im Tage.

Das Methylviolett ist also eines der Großprodukte der Farbenindustrie, weniger wegen des tatsächlichen Verbrauches, sondern weil mindestens 50 % des Farbstoffes infolge der besonderen Verwendungsart verloren geht. Es dient auch in bescheideneren Mengen als Beizenfarbstoff zum Färben von Baumwolle (Tanninbrechweinstein) sowie auch als basischer Druckfarbstoff [1]).

Vollkommen einheitliche Methylderivate des Fuchsins erhält man, wenn der synthetische Weg beschritten wird. Durch Kondensation des Ketons von *Michler* (Tetramethyl-Diamido-Benzophenon) mit Dimethylanilin entsteht das schöne Krystallviolett oder Hexamethyl-Rosanilin. Als Kondensationsmittel kommen in erster Linie Phosphoroxychlorid und Phosgen in Betracht.

Die Darstellung des *Michler*schen Ketons ist an verschiedenen Orten eingehend beschrieben, ich kann aber die gemachten Angaben nicht ganz bestätigen. Man leitet vollkommen trockenes chlorfreies Phosgen in vollkommen trockenes möglichst reines Dimethylanilin unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung von über 20°.

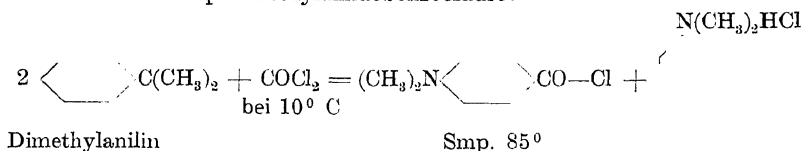
Das Phosgen wird immer aus trockenem Chlor und technisch-reinem CO hergestellt. Das CO wird leicht erhalten, wenn man reine Kohlensäure (aus Marmor und Salzsäure) über weißglühende Holzkohle leitet, die sich in einem schmiedeeisernen Rohr befindet. Das CO und das Chlor werden zuerst in genau gleichgroßen Gasometern über konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen, nachdem sie durch einfache Waschflaschen, die mit Schwefelsäure beschickt sind, getrocknet wurden. Wenn die Gasometer gefüllt sind, leitet man das Chlor und Kohlenoxyd möglichst gleich schnell in einen kleinen Kontaktturm von ca. 2 m Höhe und 60 cm Durchmesser, der eine Reihe paralleler Platten enthält, die mit Wasser gekühlt werden und mit einer Schicht von ungefähr 4 cm

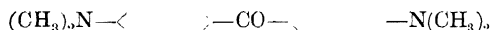
[1]) Methylviolett wird besonders vom *Rockefeller-Institut* in San Francisco in Mischung mit Malachitgrün (zinkfrei) als Desinfektionsmittel und Streupulver für Wunden empfohlen.

gewöhnlicher Blutkohle bedeckt sind. Das Kohlenoxyd und das Chlor vereinigen sich exothermisch miteinander und man bemißt die Mengen so, daß ein kleiner Überschuß an Chlor vorhanden ist. Dieser wird beim Austritt des Phosgens aus dem Turme in einem „Antimon- oder Zinnturm" vollständig in Metallchlorid übergeführt und das Phosgen darauf in Kühlschlangen verflüssigt. Die Apparaturen halten recht lange; beide Anlagen, welche ich gesehen habe, stammen aus den 80 er Jahren und sind schon von *Heumann* und anderen beschrieben worden. Das Phosgen ist heute nicht sehr wichtig für die Gewinnung von Triphenylmethanfarben, dagegen hat es steigende Bedeutung für die Fabrikation der Benzoechtfarben bekommen. Es kostete ungefähr 1,00 Fr. pro Kilo exklusive Packung (Stahlflaschen).

*Michler*sches Keton[1]). Durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin entsteht zuerst das Chlorid der p-Dimethylamidobenzoesäure:

$$2 \langle___\rangle C(CH_3)_2 + COCl_2 \underset{\text{bei } 10^0 \text{ C}}{=} (CH_3)_2N\langle___\rangle CO—Cl + N(CH_3)_2HCl$$

Dimethylanilin Smp. 85⁰

Dieses ist recht beständig und kondensiert sich erst bei etwa 60—80⁰ mit einem weiteren Molekül Dimethylanilin zum Keton:

$$(CH_3)_2N—\langle\quad\rangle—CO—\langle\quad\rangle—N(CH_3)_2$$

Tetramethyldiamidobenzophenon (Keton von *Michler*), Smp. 173⁰.

Die Kondensation des Chlorides der p-Dimethylamidobenzoesäure zum *Michler*schen Keton darf erst dann erfolgen, wenn sich alles Phosgen mit dem Dimethylanilin zum Chlorid vereinigt hat. Wenn eine Probe des Gemisches beim Erwärmen farblos bleibt (auch in Gegenwart von $ZnCl_2$), was nach einigen Stunden der Fall ist, gibt man 10⁰/₀ des Gewichtes an feinpulverisiertem $ZnCl_2$ hinzu und erwärmt auf 60—80⁰. Die Kondensation zum Keton erfolgt rasch. Die Aufarbeitung wird in der Art vorgenommen, daß die Masse alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanalin mit Wasserdampf abdestilliert wird. Das Keton wird z. B. aus Alkohol umkrystallisiert, oder aus Salzsäure fraktioniert gefällt. Es soll sich gar kein Krystallviolett bilden. Die Ausbeute an Reinketon beträgt 55⁰/₀ der Theorie. Der Rest ist o-p- und o-o-Kondensationsprodukt und Harze. Das Keton kostete ungefähr 6 Fr. pro Kilogramm.

Eine weitere Quelle für *Michler*sches Keton bilden die Rückstände der Auraminfabrikation nach *T. Sandmeyer*, und es gab Zeiten, wo die Menge an Abfallketon genügte, um den ganzen Bedarf zu befriedigen. Auch kann man das Keton durch Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit PbO_2, aber in schlechter Ausbeute erhalten. Das billigste *Michler*sche Keton erhält man vermutlich durch Hydrolyse von Auramin O O.

Die Kondensation des *Michler*schen Ketons mit Dimethylanilin erfolgt sehr glatt beim Erwärmen von Keton mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid, und auch durch Einwirkung von Phosgen auf das primär entstehende Säurechlorid der p-Dimethylamidobenzoesäure, besonders in Gegenwart von Chlorzink. In der Tat wird technisch das Keton bei der Krystallviolettfabrikation gar nicht isoliert, sondern die Kondensation einfach in der Weise bewirkt, daß man zuerst Phosgen in der Kälte auf reines trockenes Dimethylanilin einwirken läßt, dann Chlorzink (10⁰/₀ des Gesamt-

[1]) Ber. 9, 716 (1876); 20, 2844 (1887); 8, 1664 (1875).

gewichtes der Mischung) fein pulverisiert zugibt, worauf man noch einmal Phosgen einleitet unter Steigerung der Temperatur bis 100°. Beide Methoden sind in den D.R.P. 27789 B. I. 80 und 29943 B. I. 79 beschrieben; die Methode über das Benzhydrol hat geringere technische Bedeutung[1]). Die Aufarbeitung erfolgt immer durch Alkalischmachen der fertigen Masse, Abtreiben des überschüssigen Amins und Umkrystallisieren der farblosen Base aus der berechneten Menge verdünnter Salzsäure unter ganz gleichen Bedingungen wie beim Fuchsin. Der Farbstoff, erfunden fast gleichzeitig von *Kern* (Basel) und *Caro* (Ludwigshafen), krystallisiert mit 9 Mol Wasser, unter gewissen Bedingungen sogar mit $12 H_2O$ und wird in sehr großen, oft prachtvoll ausgebildeten messingglänzenden oktaeder-ähnlichen Gebilden erhalten. Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol. λ in Wasser = 591,0; 540,5.

Das Krystallviolett erregte bei seinem Erscheinen das größte Aufsehen, da man bis dahin keinen so schönen, wenn auch unechten Farbstoff gekannt hatte, und diese Eigenschaft erklärt es auch, daß man sozusagen alle Methoden, welche zur Herstellung von Triphenylmethanfarben bekannt geworden sind, auf diesen Spezialfall anwandte. So gibt es ein Patent, welches die *Heumann*sche Methode über das Benzophenonchlorid[2]) ($CCl_4 + AlCl_3$ + Dimethylanilin) vorschlug, eines das von Formiaten[3]) ausgehen wollte u. a. m., im ganzen über 20 verschiedene Patente! Siehe z. B. *Schultz*, S. 168, 5. Aufl. unter 516, sowie *Winthers* Patentsammlung. Das Krystallviolett war sozusagen die Schule des Triphenylmethanfarben-Chemikers.

Ganz analog werden die Äthylderivate erhalten (λ = 596,9; 546,5), welche fast die gleichen Eigenschaften wie das Krystallviolett haben und unter den Namen Äthylviolett u. a. auf den Markt kommen, und die unter den gleichen Patenten wie das Krystallviolett und das Methylviolett geschützt waren. Sie haben aber gegenüber dem Krystallviolett und gar gegenüber dem Methylviolett fast keine Bedeutung mehr, aus dem einfachen Grunde, weil sie teurer sind und nicht schöner färben. Auch die Methylviolette 5B, 6B oder Benzylviolett[4]) (λ = 591,0; 520,5), welche durch weitere Benzylierung des gewöhnlichen Methylviolett mittels Benzylchlorid in alkalisch-alkoholischer Lösung bei 100° erhalten werden, haben heute keine große Bedeutung mehr. Es sind Gemische von Hexamethyl- und Pentamethyl-Benzyl-Rosanilinen, welche noch etwas blauer als das Krystallviolett färben. Sie wurden wie das Methylviolett schon 1866 von *Lauth* entdeckt und werden in geringen Mengen zur Erzeugung blaustichiger Violett auf gebeizter Baumwolle verwendet. Auch Seide und Wolle werden damit manchmal gefärbt, obschon man hierzu heute lieber die Säureviolette verwendet. Auch durch Methylieren von Fuchsinbase in Gegenwart von CaO bei 70—80° stellt man basische Violett dar, die für die Färberei verwendet werden. (Violett 5R, 6R usw.[5]).]

Wichtiger als die basischen Violett sind die Sulfosäuren der Polyalkyl-Rosanilinfarbstoffe, die allgemein unter dem Sammelnamen Säureviolett bekannt sind. Wir unterscheiden zwei getrennte Gruppen, nämlich eine, in welcher die Wasserstoffatome des Fuchsins durch Alkyle (inklusive Benzyl) substituiert sind, und zweitens jene, wo neben den Alkylgruppen noch Arylamido-Radikale, wie z. B. Diphenylamin, Phenyl-Naphthylamin u. a. vorhanden sind.

[1]) *Ullman*: Organisch-chemisches Praktikum D.R.P. 27032 (B.) I. 75, S. 254 (Leukokrystallviolettbase Smp. 173°).

[2]) D.R.P. 66511 (B.) III. 102.

[3]) D.R.P. 61815 Soc. d. Mat. col. III. 101; vgl. D.R.P. 29964 I. 70.

[4]) *Heumann* I. 287.

[5]) *Heumann* I. 227.

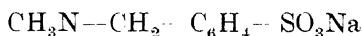
Die erste Gruppe gibt rein rotviolette bis blauviolette Töne, während die andere Nuancen aufweist, welche man eher als Blau bezeichnen könnte und die zu den Triarylamido-Rosanilinen überführen.

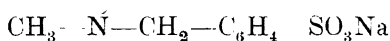
Man stellt diese Verbindungen nach schon wiederholt besprochenen Methoden her und zwar nach der Benzhydrol-Kondensationsmethode und der Keton-Kondensationsmethode. Als Komponenten verwendet man in erster Linie das Äthyl- und das Methylbenzylanilin sowie das Dimethyl- und das Diäthylanilin, seltener das Dimethyl-meta-Toluidin und die Monomethyl-(Äthyl-)o-Toluidine.

Es kommen von den vielen in den Patenten beschriebenen Varianten nur verhältnismäßig wenige auf den Markt und wir können hier nicht alle Marken besprechen. Dagegen soll die Darstellung einiger der wichtigeren Säureviolett wenigstens auszugsweise beschrieben werden. Der Farbstoff

$CH_3N—CH_2—C_6H_4—SO_3Na$

$\lambda =$ **523,0**; 592,2

$(CH_3)_2N—\quad—C—OH$

Die Angaben von *Schultz* sind unrichtig!

$CH_3—N—CH_2—C_6H_4—SO_3Na$

Säureviolett 5B, oder auch 4BN, 6B, 7BN usw.

Blauviolettes Pulver: in H_2O blauviolett; mit HCl blaue Fällung; mit NaOH blaue Fällung, heiß farblos in H_2SO_4 gelb.

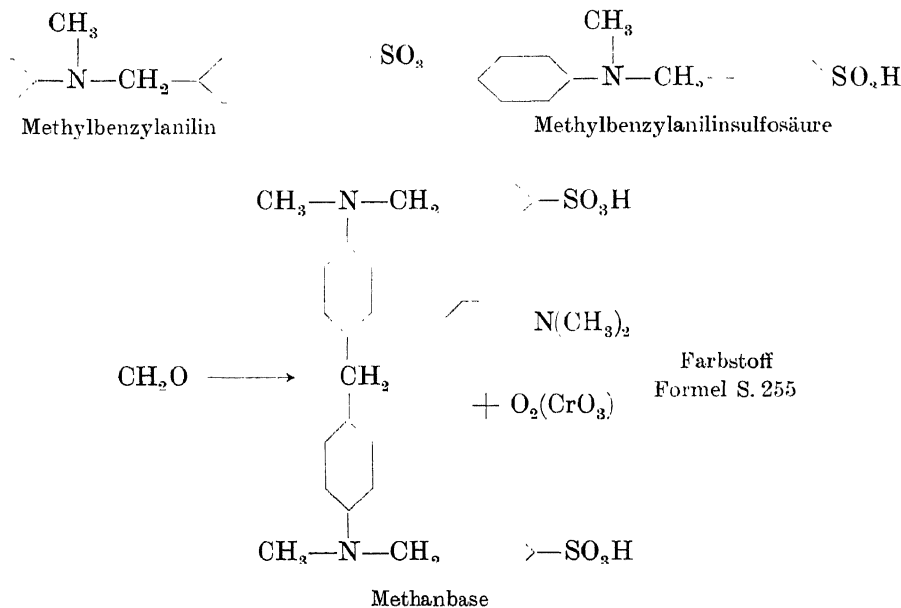
wird technisch auf sehr einfache Art erhalten. Man geht von möglichst reinem Methylbenzylanilin aus, dessen spezifisches Gewicht bei 15° 1,0485 betragen soll, da sonst die Ausbeuten stark fallen. Das Methylbenzylanilin wird zuerst mit schwacher rauchender Schwefelsäure in die Benzyl-Methylanilinsulfosäure übergeführt. Z. B. 25 kg Base werden mit 100 kg Oleum von 25% SO_3 unter 25° C so lange gerührt, bis eine in Wasser gegossene Probe mit Sodalösung vollkommen klar bleibt. Zum Schlusse kann man auf 50° C gehen, ohne eine Zersetzung der Sulfosäure befürchten zu müssen. Die Sulfuration dauert ungefähr 3 bis 3½ Stunden. Wenn das Methylbenzylanilin in die Sulfosäure umgewandelt ist, gibt man die Sulfurationsmasse in 500 Liter kaltes Wasser und neutralisiert die Lösung mit genau so viel kalzinierter Soda, daß die Reaktion „kongoneutral" ist. Man braucht ungefähr 115 kg Soda. Darauf säuert man die Mischung der Benzyl-Methylanilinsulfosäure und Glaubersalz mit ungefähr 8 kg konzentrierter Salzsäure an und vermischt, nach dem Aufheizen mit direktem Dampf auf 90° mit 1,9 kg 100%igem Formaldehyd. Unter Rückflußkühlung kocht man während 3 Stunden, worauf man auf

4000 l mit kaltem Wasser verdünnt. Zu dieser sehr verdünnten Mischung gibt man zuerst 7,6 kg reinstes Dimethylanilin, und wenn alles gut gemischt ist, 14 kg Natriumbichromat, welches den CrO_3-Gehalt von Kaliumbichromat hat. Man rührt 12 Stunden bei ungefähr 30°, erwärmt darauf auf 40° und nach weiteren 4 Stunden auf 70°, worauf man die Lösung filtriert und mit 400 kg Kochsalz ausfällt. Das Gesamtvolumen beträgt nach dem Aussalzen ungefähr 5000 l und der Farbstoff wiegt nach dem Filtrieren und Trocknen ca. 60 kg. Man trocknet am besten im Vakuum bei 70°. Die Mutterlaugen werden mit Soda gefällt und das Chromhydroxyd in der Form einer grünen Paste wiedergewonnen. Es dient, nach dem Auflösen in Schwefelsäure von 50%, als Gerbstofflösung und wird glatt verkauft.

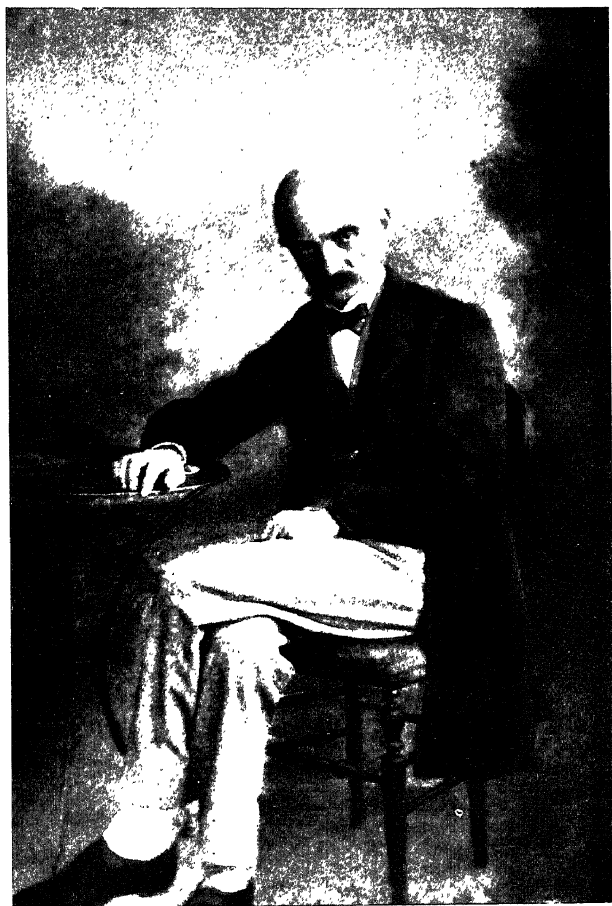
Diese Darstellungsweise ist eine Modifikation der *Sandmeyer*schen Hydrolsynthese und zuerst von *v. Weinberg* in die Technik eingeführt[1]). Die Reaktionen verlaufen schematisch wie folgt:

$C_6H_5—N(CH_3)—CH_2—C_6H_5$ + SO_3 → $C_6H_5—N(CH_3)—CH_2—C_6H_4—SO_3H$

Methylbenzylanilin Methylbenzylanilinsulfosäure

$CH_3—N—CH_2—C_6H_4—SO_3H$ (an C_6H_4) / CH_2O ⟶ CH_2 / $CH_3—N—CH_2—C_6H_4—SO_3H$ (an C_6H_4) + $C_6H_5N(CH_3)_2$ + $O_2(CrO_3)$ → Farbstoff Formel S. 255

Methanbase

Man kann natürlich die einzelnen Stufen der Farbstoffbildung einzeln herstellen, indem man die Methanbase zuerst mit Bleisuperoxyd zum Hydrol oxydiert und dieses in konz. Schwefelsäure mit Dimethylanilin zur Leukosulfosäure kondensiert, worauf man den Farbstoff durch nochmalige Oxydation mit PbO_2 gewinnt[2]). Diese zuerst von *Traugott Sandmeyer* vorgeschlagene Darstellungsart zeigt sich aber im vorliegenden Falle der *v. Weinberg*schen sehr unterlegen, wogegen sie bei den Naphthalingrün unbedingt überlegen ist.

[1]) D.R.P. 62339 (*Cassella*) III. 117. [2]) D.R.P. 59811 (Gy.) III. 115.

Emanuel Verguin

1806—1865

der Entdecker des Fuchsins.

 Verlag von Julius Springer in Berlin.

Die gleichen Farbstoffe können auch dargestellt werden nach der Methode der Benzaldehydkondensation[1], z. B. aus Dimethyl-p-amidobenzaldehyd und Homologe mit Äthyl-(Methyl-)benzylanilinsulfosäure oder aus Dimethylamidobenzoylchlorid[2]) mit tert. aromatischen Basen[3]). Diese Darstellungen sind nur wissenschaftlich interessant.

Die Angaben der Tabellen von *Schultz* und *Colour Index* sind z. T. unrichtig!

Durch Variation der einzelnen Basen kann man die verschiedensten Säureviolette fabrizieren, die alle nach der gleichen Art hergestellt werden. So verschiebt sich die Nuance nach Rotviolett, wenn man die „Methanbase" an Stelle des Dimethylanilins mit Monoäthyl-o-Toluidin zusammen oxydiert; sie verschiebt sich nach Blauviolett, wenn man an Stelle des Methyl-Benzylanilins und des Dimethylanilins im Säureviolett 5B die entsprechenden Äthylbasen verwendet. Besonders reine, blaue Töne werden erhalten, wenn man das Säureviolett 5B mit Dimethyl-m-Toluidin fabriziert, da in diesem Falle eine CH_3-Gruppe in o-Stellung zum Carbinolatom steht. Formeln:

CH_3—N—CH_2—< >SO_3H C_2H_5—N—CH_2—< SO_3H

C_2H_5

HO—C—< $_2^1$>NH HO—C—< >$N(C_2H_5)_2$

CH_3

(CH_3)N—CH_2—< >SO_3H C_2H_5—N—CH_2—< SO_3H

Marke R N u. a. m.: röter als 5B
λ = **535,0** und 589,0

Marke 6B u. a. m.: blauer als 5B.
λ = **542,0** und 602,0.

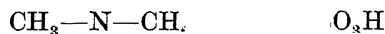
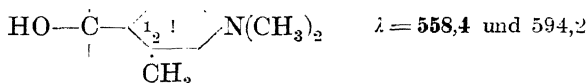
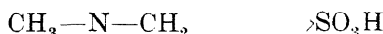
Spezifikation des Äthylbenzylanilins: Spez. Gew. 15° C 1,0355.

Patente loc. cit.

CH_3—N—CH_2 >SO_3H

HO—C—<$_2^1$ >$N(CH_3)_2$ λ = **558,4** und 594,2

CH_3

CH_3—N—CH_2 SO_3H

Säure-Reinblau R: blauer als 6B

Dunkelblaues Pulver: mit NH_3 kaum verändert; in H_2SO_4 gelb.

[1]) D.R.P. 50782, Agfa II. 47. [2]) Ber. 9, 400 (1876). [3]) D.R.P. 34463 (M.) I. 88.

Die Darstellungsweisen sind sozusagen identisch, unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse, und es zeigt sich, daß die angegebenen Kombinationen die besten Ausbeuten ergeben, wogegen durch Variation der Basen im allgemeinen geringere Farbstoffmengen erhalten werden.

Diese Säureviolett kommen unter sehr vielen Namen auf den Markt, so z. B. als Formylviolett, Echtsäureviolett u. a. m. Das Eriocyanin von *Sandmeyer-Geigy* ist ein Säureviolett, welches gleich zusammengesetzt ist wie das Säureviolett 5B, nur enthält es an Stelle eines Methylbenzylsulforestes einen Dibenzylsulforest und noch eine o-ständige Sulfogruppe in dem einen Dimethylanilinkern. Es hat keine große Bedeutung und bietet gegenüber dem erwähnten Säureviolett seit dem Erlöschen der Patente kein besonderes Interesse[1]. ($\lambda = 614{,}1$).

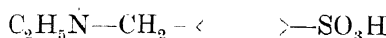
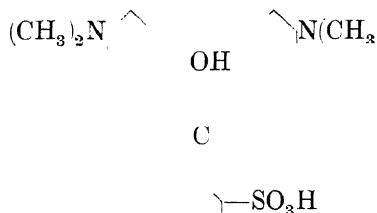
Das Echtsäureviolett 10B, erfunden 1892 (*Baeyer*) von *Hassenkamp*, gehört ebenfalls in die Reihe der Säureviolette, nur unterscheidet es sich von diesen wesentlich dadurch, daß es eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zum Carboniumatom enthält, neben einer solchen im Benzylreste:

$(CH_3)_2N$ — — $N(CH_3)_2$

OH

C

—SO_3H

C_2H_5N—CH_2—< >—SO_3H

$\lambda =$ **618,5** ($\pm$ 0,9) nicht **611,7** (wie *Schultz* irrtümlicherweise angibt!), gemessen mit *Zeiß'* Gitterspektroskop Modell 1924.

Blaues Pulver: H_2O blauviolett; NaOH kalt unverändert; H_2SO_4 gelb.

Die Herstellung verläuft in der Weise, daß man das Benzhydrol mit der Äthyl-benzylanilindisulfosäure in gewohnter Weise kondensiert und darauf in wässeriger Lösung den Leukokörper mit Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydiert. Die Äthylbenzylanilindisulfosäure erhält man durch Sulfuration von Äthylbenzylanilin in rauchender Schwefelsäure, wobei ein Überschuß an Anhydrid gegenwärtig sein soll, damit die Kernsulfuration nicht in para-Stellung zum Äthylbenzylamidoreste eintritt. (Analogie zur meta-Sulfuration von Dimethylanilin, nach dem D.R.P. der *Ciba*).

Dieses Säureviolett ist infolge seiner Konstitution gegen verdünnte Alkalien unempfindlich (Patentblau!) Die Färbungen sind sehr lebhaft, beinahe rein blau, egal, aber wenig lichtecht. Es wird viel gebraucht, auch als Zusatz zu Chromschwarz, weil es „chromecht" ist.

Die anderen Säureviolett aus Alkylanilinen inklusive den Benzylanilinen und auch den Anilinsulfosäuren haben meines Wissens keine große Bedeutung. Sie sind z. T. in dem Tabellenwerk von *Schultz* aufgeführt, wo auch die Patentliteratur angeführt ist, die aber keinen wirklichen Einblick in die Fabrikationsverhältnisse gewährt, da sehr viele der

[1]) D.R.P. 88085 (Gy.) IV. 219, Benzhydrol-Kondensation

Ansprüche wegen ungenügender Ausbeuten nur vorübergehend in der Technik Eingang gefunden haben. Die Chemiker, welche sich besonders erfolgreich auf diesem Gebiete betätigt haben, sind neben *Lauth*, welcher das ganze Feld eröffnete, in erster Linie die Chemiker der *Badischen Anilin- und Sodafabrik, Caro* und *C. L. Müller*, sowie *v. Weinberg* und *Traugott Sandmeyer*. Wenn man die Unsumme von jahrelanger Arbeit übersieht, die schließlich die wenigen Säureviolette gezeitigt hat, so kann man sich eines leisen Bedauerns nicht ganz erwehren.

Während durch die Einführung von CH_3-, C_2H_5- und $-CH_2-C_6H_5$-Gruppen sich die Nuance des roten Fuchsins bis nach rein rotstichig Blau verschieben kann, zeigt es sich, daß der Farbton durch die Substitution der Wasserstoffatome mit Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Tolyl und Naphthyl gegen Tiefblau bzw. rein Marineblau verändert wird. Man kennt Fuchsine, welche neben Alkylgruppen (inklusive Benzyl) auch Arylgruppen enthalten, Produkte, welche sich in gewissen Fällen durch befriedigende Alkaliechtheit und in anderen Fällen durch gute „Abendfarbe“ auszeichnen. Die Bedeutung einer guten Abendfarbe darf nicht übersehen werden, da diese für viele Farbstoffe ausschlaggebend ist. Es sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß z. B. das *Richard*sche Eriochrom Verdon A und S nicht nur wegen der hervorragenden Echtheit Interesse erweckte, sondern weil sich diese einheitliche Kombination vom „Biebricher-Typus“ im Vergleich zu echten Mischungen von Blau und Gelb durch einen Ton auszeichnet, der auch bei künstlicher Beleuchtung grün erscheint, während die Mischungen meist leer und grau wirken, eine Eigenschaft, welche sie für Offizierstuche nicht geeignet macht.

Der erste Vertreter der arylierten Fuchsine wurde von *Girard* und *de Laire* sowie *Nicholson* schon anfangs der 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts entdeckt, als eine Fuchsinschmelze mit viel Anilin zu lange im Gange gehalten wurde. *A. W. Hofmann* untersuchte das Produkt und erkannte es zum Ärger der Fabrikanten als Triphenyl-Fuchsin[1]).

Wir können zwei Gruppen von Arylderivaten des Rosanilins unterscheiden, nämlich solche, welche neben Alkylgruppen (inklusive Benzylgruppe) nur eine Arylgruppe enthalten, und solche, welche nur Arylgruppen haben.

Die erste dieser Gruppen entsteht sehr einfach durch Kondensation des *Michler*schen Ketons mit Diphenylaminderivaten, sowie mit Phenyl-Naphthylaminen. Der erste Vertreter ist das alkaliechte Viktoriablau[2]) von *Caro-Kern* (1883), das aus *Michler*schem Keton und Phenylnaphthylamin entsteht. Die Kondensation erfolgt mit Phosphoroxychlorid oder auch mittels der Benzhydrolsynthese[3]), die beide ungefähr gleichwertig sind. Das betreffende D.R.P. 27789 ist eines der wichtigsten Farbstoffpatente und umfaßt das Krystallviolett, Viktoriablau B, Säureviolett usw.[4])

[1]) (Spritblau). Siehe z. B. seine Biographie in den „Berichten“ und dem Journ. of the Chem. Soc.
[2]) D.R.P. 27789 (B.) I. 80; vgl. D.R.P. 29962 (B.) I. 86; Ber. 22, 1888 (1889).
[3]) D.R.P. 27032 (B.) I. 75.
[4]) Siehe *Winther* II, S. 108ff.; *Friedländer* I. 80.

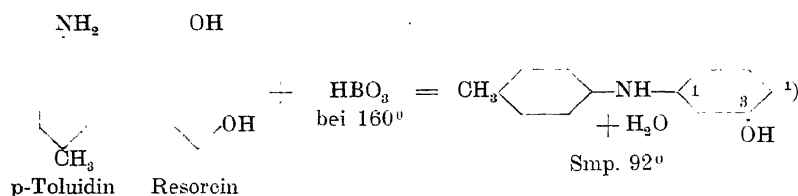
Durch Variation der in das *Michler*sche Keton eintretenden gelingt es, eine ganze Reihe interessanter basischer und saurer Triphenylmethanfarben zu gewinnen. Es seien genannt: das Viktoriablau 4R (I), B (II), Säureviolett 6BN (IV), das Nachtblau, das Viktoriablau R und das Alkaliviolett 6B (III). Während die Darstellung der Ausgangsmaterialien bei I, II, und keinerlei Besonderheiten bietet, ist die Gewinnung der Base des Säureviolett 6BN immerhin technisch interessant. Man stellt sie wie die für die Violamine (s. d.) gebrauchten Oxydiphenylamine durch Kondensation von Resorcin mit Arylamin (Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin) unter Mitwirkung von einem Molekül Borsäure her. Die Kondensation erfolgt außerordentlich glatt und ist beim Violamin näher beschrieben:

NH_2 OH

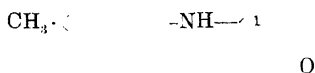
+ HBO_3 = CH_3—⟨ ⟩—NH—⟨1 3⟩ [1]
bei 160° + H_2O OH

OH

CH_3

p-Toluidin Resorcin Smp. 92°

Die Äthylierung erfolgt in wässerig alkoholischer Lösung mit Chloräthyl bei 100°, genau wie beim Chrysophenin. Es können sich auch leicht zwei Moleküle p-Toluidin mit Resorcin kondensieren.

CH_3 -NH— 1

O

Smp. 30°
m-Äthoxy-Phenyl-p-Tolylamin.

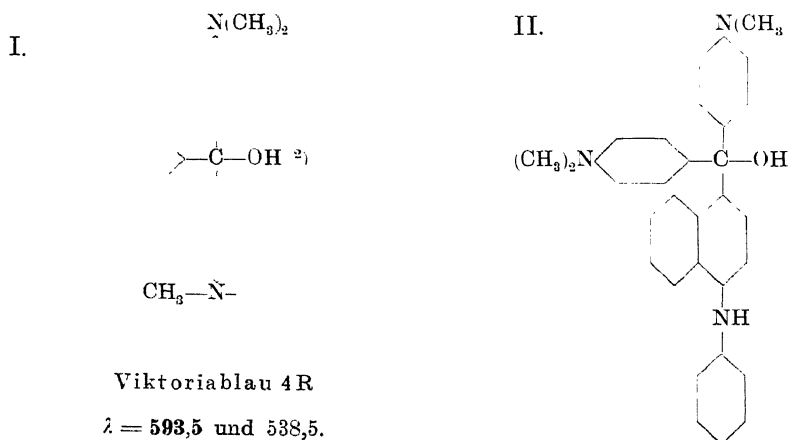
I.

$N(CH_3)_2$

—C—OH [2]

CH_3—N—

Viktoriablau 4R

λ = **593,5** und 538,5.

Bronzeglänzendes Pulver: in H_2O heiß blauviolett; mit HCl-Fällung, dann grün bis gelbbraun; mit NaOH violettbraune Fällung; in H_2SO_4 gelbbraun.

II.

$N(CH_3)_2$

$(CH_3)_2N$—⟨ ⟩—C—OH

NH

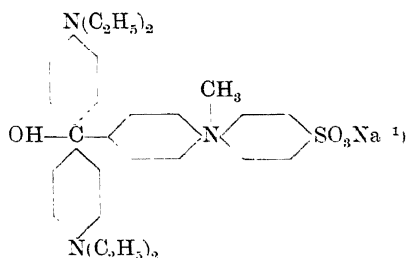
Viktoriablau B. λ = **619,5** und 567,0.

Bronzeglänzende Krystalle: in H_2O heiß blau; mit HCl blaue Fällung; mit NaOH dunkelrotbraun; in H_2SO_4 rötlichbraun.

---

[1] Ber. 14, 2345 (1881); Journ. f. pr. Chem. (2) 33, 209; 34, 70; (2) 65, 53; vgl. D.R.P. 74196 (Agfa) III. 38.
[2] D.R.P. 27789 I. 80 und Patente loc. cit. [3] D.R.P. 27789 (B.) I. 80.

III.

$N(C_2H_5)_2$ ... CH_3 ... OH—C— ... >N< ... SO_3Na [1] ... $N(C_2H_5)_2$

λ = **613,2** und 534,8.

Blauviolettes Pulver:
in H_2O blauviolett;
mit HCl blaue Fällung;
mit NaOH blau, heiß farblos;
in H_2SO_4 gelbbraun.

Alkaliviolett 6B = Äthyl-Keton + Methyl-Diphenylamin, aber sulfuriert.

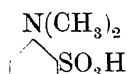
$N(CH_3)_2$ SO_3H

$(CH_3)_2N$ SO_3H —C—OH

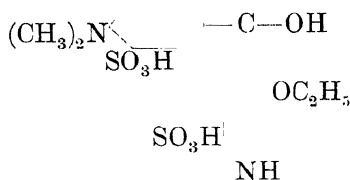
OC_2H_5

SO_3H

NH

CH_3

λ in H_2O = 618,3.

Woll- und Seidenfarbstoff.

Lichtechtheit: 4.

Dunkelviolettes Pulver:
in H_2O blauviolett, leicht löslich;
in Alkohol id.;
mit NaOH braunrot, dann farblos;
in H_2SO_4 rotgelb; mit H_2O blauviolett.

Säureviolett 6 BN. IV.
D.R.P. 62539 (*Müller* 1898). B. III. 142.

Das Säureviolett 6 BN gehört wegen seiner schönen reinen Nuance zu den wichtigsten Säurefarbstoffen der ganzen Triphenylmethanreihe. Der besonders reine Farbton entsteht durch die o-ständige OC_2H_5-Gruppe und das Produkt wird viel gebraucht Man verwendet zu seiner Herstellung oft das Keton, welches bei der Auraminfabrikation abfällt, und reinigt es zu diesem Zwecke durch Umlösen in Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol. Die Kondensation mittels der Hydrolsynthese ist in diesem Falle meines Wissens nicht vorteilhaft [2]. Die Sulfuration erfolgt mit schwacher rauchender Schwefelsäure bei 30—40° C.

Das Nachtblau [3]) entsteht aus dem Tetraäthyl-diamido-Diphenylketon und Tolyl-α-Naphthylamin mittels Phosphoroxychlorid. Da bei dieser Naphthylbase die para-Stellung des Phenylrestes besetzt ist, tritt die Kondensation im Naphthalinkern ein, wodurch eine besonders reine Farbe entsteht. Leider sind die Färbungen sehr lichtunecht, bei sonst prachtvoller Abendfarbe (s. S. 259).

Das Viktoriablau R [3]) ist das dem Viktoriablau 4 R entsprechende Derivat, welches aber an Stelle des Methyl-Naphthyl-Phenylamins mit Äthyl-α-Naphthylamin hergestellt wird. Hier läßt sich die Benzhydrolkondensation gut anwenden.

[1]) D.R.P. 27789 (B.) I. 80. [2]) Vgl. D.R.P. 64217. *Cassella*, III. 144 und 65733; III. 119.
[3]) Patente loc. cit.

Mit Ausnahme des Säureviolett 6 BN und des Alkaliviolett 6 B sind diese Aryl-Alkylrosaniline basische Farbstoffe, welche trotz ihrer Unechtheit wegen der unerreichten Reinheit, besonders in der Seidenfärberei noch häufig verwendet werden. Sie sind ziemlich schwerlöslich und werden auf Tannin-Brechweinsteinbeize für waschechte Seidenartikel viel gebraucht. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese Naphthalinderivate, wenn sie als Tannin-Antimonyllacke auf der Faser befestigt sind, nicht nur vollkommen wasserecht, sondern sogar seifenkochecht sind, eine Eigenschaft, welche in keiner Weise aus der Konstitution hervorgeht. Ein Ersatz für diese Blau war eine kurze Zeitlang das ebenfalls alkaliechte *Sandmeyer*sche Setoblau VE (siehe S. 223). Besonders wichtig sind die Viktoriablau heute in der Papierfärberei, wo sie sehr viel verwendet werden.

Die letzte Gruppe der Rosanilinderivate sind die 2—3 mal phenylierten Produkte, welche sich noch immer großer Verwendung erfreuen. Sie wurden, wie bereits erwähnt (S. 14), durch einen Zufall schon ganz früh entdeckt und die Darstellungsweise ist wie jene des Fuchsins kaum verändert worden, obschon seit der Entdeckung nun gegen 60 Jahre verflossen sind.

Die Fuchsine (Fuchsin, para-Fuchsin) lassen sich durch einfaches Erhitzen mit Anilin (auch Toluidin) in die arylierten Derivate überführen. Ein Zusatz von Benzoesäure oder Oxalsäure, auch Essigsäure, erleichtert die Phenylierung, die allerdings nie quantitativ verläuft. *Heumann* und *Harmsen* haben vor längerer Zeit einige Angaben über diese Fabrikation gemacht, die ich nach eigenen Erfahrungen ziemlich bestätigen kann.

Man arbeitet heute ausschließlich auf die am höchsten phenylierten Produkte, welche nach *Lambrecht* nur die diphenylierten Derivate sein sollen, womit ich aber nicht einig gehe. Auch sollen sich die Neufuchsine nicht phenylieren lassen, eine Angabe, die nach meinen Erfahrungen nicht stimmt[1]).

Da die Angaben über die Fabrikation dieser Triphenylrosaniline etwas veraltet sind, soll hier auszugsweise ein neueres Verfahren beschrieben werden.

Man erhitzt z. B. 100 kg Fuchsin mit 400 kg reinem Anilin im Emaillekessel mit Rührwerk aus Glasstäben auf 105° und gibt genau so viel Natronlauge von 25% hinzu, bis die Fuchsinbase ausgefällt ist und sich in der Anilinlösung befindet. Man braucht ungefähr 180 kg Natronlauge und die Umsetzung muß sehr vorsichtig geschehen, da sonst die Rosanilinbase verharzt. Diese Operation dauert ungefähr 10 Stunden. Die Lösung von Anilin und Rosanilinbase wird nun von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und wiegt ungefähr 500 kg. Man halbiert und erhitzt je die Hälfte in einem Emaillekessel von 300 l Inhalt auf dem Ölbade mit Glasrührer (Holzbalken mit eingeklemmten Glasstäben von 4 cm Durchmesser). Nun gibt man 5 kg Benzoësäure hinzu und erwärmt unter stetem Rühren innerhalb 4 Stunden auf 150°, wobei noch Wasser abdestilliert.

Man treibt nun die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 183°, wobei Ammoniak zusammen mit Anilin abdestilliert. Sowie 183°, die Siedetemperatur des Anilins, erreicht ist, muß man sehr vorsichtig heizen, da sonst zu viel Anilin durch den absteigenden Kühler entweicht. 30 bis höchstens 50 Minuten nach Erreichung der Destillationstemperatur des Anilins ist die Phenylierung beendet. Man beginnt schon nach 30 Minuten mit der Probeentnahme. Zu diesem Zwecke taucht man einen Glasstab in die Mischung und gibt einen Tropfen in Alkohol behufs Vergleichung mit dem „Typ“, d. h. einem als gut bekannten

[1]) B. 40, 249 (1907) und B. 37, 2870 (1904).

Muster, das man ebenfalls unmittelbar vor dem Vergleiche in Alkohol gelöst hat. Man stellt mit Alkohol auf ungefähr gleiche Stärke und vergleicht im Gaslichte. Dazu hält man die beiden zu vergleichenden Reagensgläser vor einen schwarz ausgestrichenen Blechkasten, in welchem ein Schnittbrenner entzündet ist. Die Lösungen, die bei Tageslicht schon nach 20 Minuten vollkommen gleich sind, lassen sofort bei Gaslicht erkennen, ob die Phenylierung beendet ist. Die Flamme erscheint im Reagensglase als dünner leuchtender Strich, der je nach dem Grad der Reaktion blauer oder röter erscheint. Es ist sogar für einen Anfänger leicht zu beurteilen, ob die Reaktion beendet ist. Meist bricht man in dem Momente ab, wo die laufende Fabrikation noch eine Spur röter erscheint, da es sich zeigt, daß nach der Verarbeitung dann doch die Nuance erreicht wird. Länger als 50 Minuten zu erwärmen ist schädlich, da die Ausbeute zurückgeht.

Sowie die Operation beendet ist, drückt man die Masse aus dem Kessel, wodurch sie sich so weit abkühlt, daß keine weitere Veränderung mehr eintritt. Wenn in dem Sammelgefäß (aus Holz oder Kupferblech) die Temperatur auf ungefähr 100° gefallen ist, versetzt man mit 170 kg Salzsäure und filtriert bei 50° rasch ab. Der Inhalt der Filterpresse wird nun mit 1000 l Wasser und 50 kg Salzsäure von 30% HCl und darauf noch mit 200 l Wasser ausgewaschen und bei 50° getrocknet. Die Ausbeute beträgt nach meinen Erfahrungen nie über 100% des Ausgangsmateriales, und die hohen Ausbeuten, wie sie z. B. in *Dinglers* Polytechnischem Journal (1878) beschrieben sind, habe ich nie erhalten. Aus der Mutterlauge kann man durch Ansäuern mit Salzsäure noch 8 kg Blau zweiter Qualität erhalten, das in der Form seiner Sulfosäure als billiger Papierfarbstoff verwendet wird [1]).

Das reine Triphenylrosanilin oder Anilinblau spritlöslich, auch Spritblau, kann in der Form seines salzsauren Salzes in schönen messingglänzenden Nadeln erhalten werden. Das Präparat der Sammlung der E.T.H., zeigt, daß die Beschreibungen der Literatur nicht richtig sind.

NH

CH_3 (?)

NH >— C —Cl

NH

λ = 597,5 in Alkohol.

Messingglänzende Nadeln.
Konz. H_2SO_4 braungelb:
mit H_2O fällt Sulfat aus.
In Wasser praktisch unlöslich,
kann aus alkoholischer Lösung
auf Seide und Wolle gefärbt
werden.

Anilinblau spritlöslich oder Spritblau.

Girard v. de Laire 1861. *Dinglers* Pol. Journ. *E. C. Nicholson* 1862. *A. W. Hofmann* 1862 u. a. Jahresberichte.

[1]) Zum Anilinblau führt auch die alte *Heumann*sche Methode (D.R.P. 66511. *Heumann* III, 102). Man kondensiert CCl_4 und Diphenylamin und Derivate mit $AlCl_3$ bei 70—100°. Diese Arbeitsweise besitzt nur historisches Interesse.

Das Anilinblau spritlöslich findet als solches sozusagen keine Verwendung, da es zu schwer löslich ist. Man stellt daraus durch Umsetzung mit Natronlauge und Alkohol die freie Base her, die dann mit Stearinsäure gemischt die Fettblau gibt, welche z. B. zum Färben der Weihnachtskerzen dienen, sowie zur Herstellung von Spritlacken, welche durch Mischen von Spritblau mit Schellack und Alkohol gewonnen werden.

Wichtiger sind die Sulfosäuren, deren Herstellung eine gewisse Übung erfordert. Man trägt zur Herstellung der Sulfosäure z. B. in 200 kg Schwefelsäure von genau 96 % H_2SO_4 innerhalb 3 Stunden 30 kg trockenes, fein pulverisiertes Anilinblau spritlöslich ein. Wenn alles gut gemischt ist, erhöht man die Temperatur vorsichtig auf 55°. Nach ungefähr einer Stunde, manchmal früher ist Sulfuration eingetreten. Diese erkennt man auf folgende originelle Art. Man entnimmt dem Sulfurationskessel eine kleine Probe mit einem Glasstabe und läßt einen Tropfen in ein mit Wasser gefülltes Reagensglas fallen. Der Farbstoff fällt als krümeliges Pulver zu Boden. Man schüttet die saure Flüssigkeit ab und gießt frisches Wasser auf den Niederschlag. Die in der wässerigen Lösung herumschwimmenden schwarzblauen kleinen Brocken zeigen einen farbigen „Schwanz", d. h. es geht schon ein Teil des Farbstoffes in Lösung, sowie die Sulfuration beendet ist. Man sagt, der Farbstoff zieht nach dem ersten Wasser Fäden.

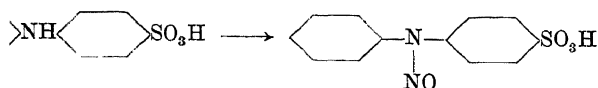
Nun schöpft man die Sulfurationsmasse in die vierfache Menge kalten Wassers, wodurch die Farbstoffsäure sich ausscheidet. Man filtriert durch eine Filterpresse mit Wollfiltern, wäscht mit wenig kaltem Wasser aus und verwandelt die Säure in das Natronsalz.

Dies geschieht ebenfalls mittels eines kleinen technischen Kunstgriffes, indem man den Farbstoff in einem Kupferkessel mit wenig Wasser und etwas Ammoniak anteigt und dann gerade so viel Natronlauge zugibt, daß der Geruch des Ammoniaks eben erkennbar ist. Die schwach ammoniakalische Lösung wird darauf direkt zur Trockene verdampft und man erhält zirka 150 % des verwendeten Farbstoffes an sulfosaurem Salz. Dieses wird dann mit Salz auf die gewünschte Stärke gestellt, nachdem man es im Desintegrator fein gemahlen hat.

Durch längere Einwirkung der Schwefelsäure oder durch Verwendung stärkerer, rauchender Säure kann man das Anilinblau leichter löslich machen. Auch diese Farbstoffe finden ausgedehnte Verwendung in der Seiden- und Baumwollfärberei. Sie sind je nach der Art des spritlöslichen Blau rot- oder grünstichig-blau. Die niedrig sulfurierten Triphenylrosaniline sind die wichtigsten und reinsten Seidenblau (Alkaliblau), während die höher sulfurierten (Wasserblau) sich mehr für die Baumwollfärberei auf Antimonbeize eignen. Die „Anilinblau" kommen unter sehr vielen Namen in den Handel, z. B. Anilinblau surfin D, 4 B, Opalblau, Wasserblau, Alkaliblau usw. Die reinsten Nuancen dienen zum Weißfärben gelblicher Seide. $\lambda = 546{,}5$ in Wasser.

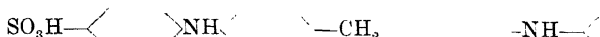
Synthetisch hat zuerst *T. Sandmeyer*[1]) das einheitliche Triphenyl-p-Rosanilin erhalten, indem er die *Homolka*sche Neufuchsinsynthese auf das Diphenylamin anwendete. Zur Herstellung des einheitlichen Farbstoffes geht man vom reinen Diphenylamin aus, welches durch sehr gelinde Sulfuration in die Monosulfosäure[2]) übergeführt wird. Immer bleiben gegen 50 % der Base unverändert.

Die Sulfurationsmasse wird in so viel Wasser geschüttet, daß eine Abfallsäure von ungefähr 20 % H_2SO_4 entsteht. Das unveränderte Diphenylamin wird abgeschöpft und dann durch Destillation, am besten mit Wasserdampf von 240°, wiedergewonnen. Die Lösung der Diphenylaminsulfosäure wird darauf mit Natriumnitrit titriert, wobei sie in die Nitrosodiphenylaminsulfosäure übergeführt wird.

$$\rangle NH\langle\;\bigcirc\;\rangle SO_3H \longrightarrow \langle\;\bigcirc\;\rangle\!-\!\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}}\!-\!\langle\;\bigcirc\;\rangle SO_3H$$

[1]) D.R.P. 73092 (1892). III. 115. [2]) B. 6, 1512 (1873).

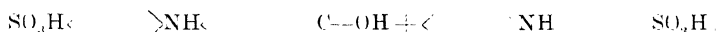
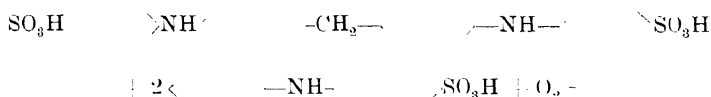
Die Lösung der Diphenylaminsulfosäure wird mit Soda neutralisiert und darauf mit wenig Salzsäure wieder angesäuert.

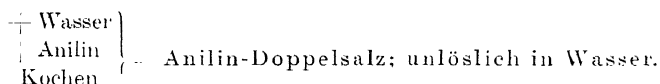
Man kocht 4 Moleküle Diphenylaminsulfosäure mit 1 Molekül 100 % Formaldehyd, wodurch aus 2 Molekülen Sulfosäure 1 Mol der 4-4'-Diphenyldiamido-Diphenylmethandisulfosäure entsteht:

SO_3H—< >NH< >—CH_2 -NH—<

Die Mischung von Diphenylmethanderivat und zwei Mol freier Diphenylaminsulfosäure wird nun genau neutralisiert und mit einen Überschuß an Ferrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und stehen gelassen. (Das Ferrichlorid gewinnt man einfach durch Auflösen von Pyritabbränden in konzentrierter Salzsäure. Man verwendet ungefähr das Doppelte der theoretisch nötigen Menge.) Der Farbstoff wird in der sehr verdünnten Lösung gebildet, wie das Säureviolett nach der *v. Weinberg*schen Methode (s. S. 211), er ist sehr leicht löslich und wird durch das vierte Molekül der Diphenylaminsulfosäure, die verwendet wurde, als recht schwer lösliches „Doppelsalz" ausgefällt (siehe weiter unten). Dieses Doppelsalz wird nach einem technischen Kunstgriff *Sandmeyers* in das ebenfalls schwerlösliche Anilindoppelsalz übergeführt und aus diesem mit Soda bei 100° das Anilin durch Wasserdampf abgetrieben:

SO_3H >NH< -CH_2— —NH— SO_3H

+ 2< —NH- SO_3H + O_2 =

SO_3H< >NH< C—OH + < NH SO_3H

Schwerlösliches Doppelsalz; filtrieren, auswaschen.

\+ Wasser
\+ Anilin } = Anilin-Doppelsalz; unlöslich in Wasser.
Kochen

⟶ Kochen mit Soda; Anilin geht mit den Wasserdämpfen weg. Die so erhaltene sehr leicht lösliche Farbstoffsäure (als Natronsalz farblos) wird nun so lange mit Salzsäure versetzt, bis sie wieder blau wird und bronziert und darauf im Kupferkessel zur Trockene verdampft.

Der reine synthetisch erhaltene Farbstoff kommt unter dem Namen Helvetiablau in den Handel und ist der reinste aller Anilinblaumarken. Leider ist die Ausbeute an Farbstoff nach meinen Erfahrungen schlecht, es wurden nur ungefähr 50 % der theoretisch möglichen Menge erhalten.

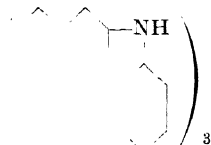
Durch Erhitzen der wasserlöslichen Anilinblau im Autoklaven mit Wasser auf 150° und 5 % des Gewichtes an Schwefelsäure (Emailleeinsatz!) werden wieder Sulfogruppen abgespalten und es entsteht ein in Wasser unlöslicher Farbstoff. Dieser wird durch mäßige Sulfuration unter den beim Anilinblau angegebenen Umständen wieder in wasserlösliche Form übergeführt und genau gleich aufgearbeitet. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch besonders reine Blaunuance aus und dienen unter dem Namen Methylblau, Opalblau usw. zum Färben der schönsten Seidenblau. Die Marke Methylblau H entsteht aus dem obenerwähnten Helvetiablau.

Eigenschaften der Farbstoffe, welche durch Sulfuration der Anilinblau erhalten werden. Alle derartigen Produkte sind alkaliempfindlich, im Gegensatz zu den Patentblau und den Viktoriablau. Sie werden im gebrochenen Bastseifenbade „farblos" auf Seide gefärbt und darauf mit Essig- oder Ameisensäure bei der Avivage entwickelt. Trotz

der Unechtheit derartiger Färbungen verwendet man diese Triphenylfarbstoffe wegen der prächtigen Farbe noch immer in beträchtlicher Menge. Ihre Konkurrenten sind die Säurealizarinfarben, besonders die Alizarinreinblau, Alizarindirektblau usw., wogegen das Alizarinastrol wegen ungenügender Affinität zu Zinnphosphat beschwerter Seide kaum verwendet wird.

Die molekulare Stärke (Deckkraft) der Anilinblau ist nach Untersuchungen Dr. *E. Kerns* in Thalwil bei Anilinblau und Alizarinreinblau sozusagen identisch, auf reinen Farbstoff bezogen. Die Reinheit beim Anilinblau ist eine Spur größer, die Lichtechtheit aber auf unbeschwerter Seide und Wolle beim Alizarinderivat unvergleichlich viel besser. Dagegen zeigt es sich auffallenderweise, daß chargierte Seide die Echtheit des Alizarinfarbstoffes außerordentlich verschlechtert, eine Tatsache, welche bis heute keine Erklärung hat, um so mehr als sogar die Lagerechtheit leidet.

Ihre Hauptverwendung haben in den letzten Jahren die Anilinblau, wie das Methylviolett in der Papierindustrie gefunden, indem sehr große Mengen als Stempelfarbe und Druckfarbe für Schreibmaschinen Verwendung finden (Printing Inks). Sie zeigen im Gegensatz zu den Methylviolett die „wichtige" Eigenschaft in konzentrierter Form zu bronzieren, eine Besonderheit, die es merkwürdigerweise mit sich gebracht hat, daß die Händler glauben, diese Art Farbstoffe seien viel stärker, als die nicht bronzierenden. Dieser Aberglaube ist besonders in Amerika weitverbreitet, hauptsächlich aber in China, wo gewisse Direktfarbstoffe aus S-Säure nur wegen ihres Bronzeglanzes den H-Säurefarben gegenüber vorgezogen werden!

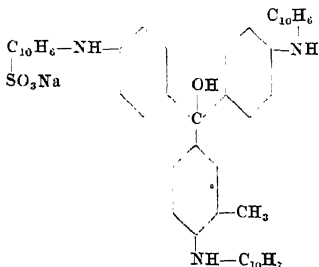
Die trinaphthylierten Rosaniline, wie z. B. das Tri-β-Naphthylrosanilin und dessen Sulfosäuren:

—NH)$_3$

C—OH Di- oder Tri- resp. dessen Sulfosäuren.

Marke 6 G:
$\lambda = 583{,}7$ und $539{,}3$.

sind wissenschaftlich interessant, da sie Baumwolle in Gegenwart von Aluminiumsalzen, z. B. Alaun, direkt anfärben. Derartige Farbstoffe werden auf die gleiche Art erhalten wie die Anilinblau und kommen unter den Namen Brillantdianilblau 6 G, Betaminblau 8 B, Brillantchlorazolblau, Brillantreinblau 5 G[1]) usw. in den Handel (*Schultz*,

[1]) Betaminblau 8 B (Griesheim) entspricht dem Brillantdianilblau 6 B (Höchst) und dem Brillantreinblau 5 G (*Bayer*). 1883 von *Meldola* entdeckt. Es ist sulfuriertes β-Naphthylrosanilin (*Ullmann*, II. 406).

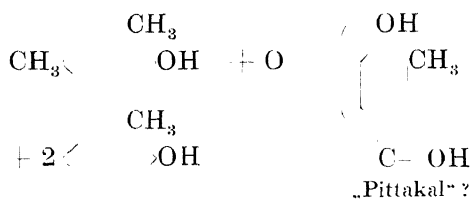
SO_3Na
$C_{10}H_6$
—NH
$C_{10}H_6$—NH—
SO_3Na
OH
C
—CH_3
NH—$C_{10}H_7$

Nr. 541)[1]. Die Färbungen sind lebhaft, aber sehr unecht. Im übrigen haben sie die gleichen Eigenschaften wie die Viktoriablau, welche auch schon die Tendenz zeigen, Baumwolle ohne Beize leicht anzufärben. Die substantive Eigenschaft der β-Naphthyl-Rosaniline ist lediglich eine Verstärkung einer Eigenschaft, die sich schon beim Fuchsin schwach, aber sehr deutlich zu erkennen gibt.

Aurine oder Trioxytriphenylmethanderivate.

Die Oxyderivate des Triphenylcarbinols, meist Rosolsäuren, Aurine oder Coralline genannt, sind eine kleine Gruppe, die zuerst von *v. Reichenbach* (1788—1869) bei der Untersuchung des Buchenholzteeres zufällig beobachtet wurde[2].

Den ersten Anstoß zu *v. Reichenbachs* Untersuchungen soll die Beobachtung der Blaufärbung eines mit Holzteer gestrichenen Lattenzauns gegeben haben, der von Hunde-Urin benetzt wurde [1835]. Es ergab sich weiter, daß gewisse Fraktionen des Holzteers, von denen wir heute wissen, daß sie Xylenole enthalten, wenn man sie mit Alkalien (Baryt z. B.) in wässeriger Lösung stehen läßt, eine prachtvolle Blaufärbung geben. *v. Reichenbach* nannte den unbekannten Farbstoff Pittakal (aus dem griechischen πιττα = Pech; καλός = schön). Erst später haben *Runge* und andere, welche die gleiche Beobachtung fast gleichzeitig mit *v. Reichenbach* gemacht hatten (1834—35), die Sache näher untersucht (Literatur *Schultz* unter Aurin 555.)

Wir wissen, daß das *v. Reichenbach*sche Pittakal ein Trimethyl-(Methoxy?)-trioxy-Triphenylcarbinol ist, z. B:

CH₃-Xylenol: CH_3, CH_3, OH + 2 (CH_3, OH) + O → (OH, CH_3)≡C—OH
„Pittakal“?

m. a. W. das Pittakal wäre nichts anderes als ein dem Neufuchsin entsprechendes Hydroxylderivat[3].

[1] B. 17, 259 (1884).

[2] *v. Reichenbach* war einer der originellsten Naturphilosophen der Neuzeit. Seine Arbeiten finden sich z. T. in *Liebigs Annalen*.

[3] Nach neueren Untersuchungen entspricht das Pittakal von *v. Reichenbach* dem Eupithon von *Liebermann* (B. 34, 1026, 1031 (1901).

$(OH)(OCH_3)_2C_6H_2$—C(OH)=[$C_6H_2(OCH_3)_2$=O] ... : OH<(OCH₃)₂-Ring>—C(OH)—[Ring(OCH₃)₂>OH]₂

es ist ein Hexamethoxyaurin und entsteht aus Pyrogallussäure durch Oxydation; Pittakal färbt tierische Fasern gelb-braun, die Ca- und Ba-Salze sind tief blau.

Durch Oxydation des sauren Bestandteiles des Steinkohlenteeres kann man die dem Fuchsin entsprechenden Hydroxylderivate erzeugen, aber bessere Ausbeuten erhält man durch Zusammenschmelzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure, wobei die Oxalsäure das Carbonium-Kohlenstoffatom gibt[1]).

Auch durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid, $ZnCl_2$ oder $FeCl_3$ bei 150° unter Druck erhält man das p-Trioxytriphenylcarbinol[2]):

OH

OH< -C—OH

OH

λ in KOH = 534,6. 479,5; rot.

In Alkohol goldgelbe Lösung; in H_2SO_4 gelb.

Runge 1834.

Mit NH_3 treten teliweise NH_2-Gruppen ein.

Rotes Corallin; Aurin R.

p-Rosolsäure, Aurin oder Corallin (gelbes Corallin.

Diese Triphenylmethanfarben haben keinen technischen Wert, dagegen zeigen sie, wie die Fuchsine, die gleichen Farbenänderungen mit Säuren oder Alkalien, so daß sie wegen der Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff- und Hydroxylionen gerne als Indikatoren verwendet werden. In bezug auf die Konstitutionsfrage ist es hier wie bei den basischen Produkten, die Meinungen sind oft hart aufeinander gestoßen. Diese Diskussionen haben aber die technische Entwicklung nicht gefördert, und es war erst *T. Sandmeyer*, der 1889 einen neuen interessanten Farbstoff dieser Reihe entdeckte, dem später weitere folgten. Durch Kondensation von Formaldehyd mit Salicylsäure in konzentrierter Schwefelsäure erhält man das Dioxy-Dicarboxy-Diphenylmethan:

COOH COOH

HO< >—CH_2—< >OH

Smp. 238°. Zersetzung.

[1]) Anderen Orts wird das Pittakal auch beschrieben als ein Hexamethoxy-dihydroxy-fuchson von folgender Formel

OCH_3 OCH_3

>OH

OCH_3 OCH_3

OH< >—C<

>=O

OCH_3 OCH_3

Entstanden durch Kondensation von Pyrogallussäuredimethyläther mit Methylpyrogallussäuredimethyläther.

[2]) D.R.P. 68976 (*Heumann*) III. 103.

Dieses wird nach *Sandmeyer* in der Schwefelsäurelösung mit Nitrosylschwefelsäure und einem weiteren Molekül Salicylsäure direkt zum Farbstoff oxydiert.

In der Technik verfährt man z. B. wie folgt. Man mischt zuerst 80 kg Schwefelsäure von 93 % mit 4 kg Natriumnitrit unter gutem Rühren. Wenn alles gelöst ist, trägt man bei 10° langsam 12 kg reinste Salicylsäure ein, und wenn die Temperatur auf 5° gefallen ist, innerhalb 3 bis 4 Stunden die berechnete Menge an 40 %igem Formaldehyd, wobei die Temperatur durch Außenkühlung vorteilhaft unter 6° gehalten wird. Nach 5 Stunden verdünnt man mit viel Wasser, filtriert den rotvioletten Farbstoff ab und wäscht aus. Die Ausbeute ist sozusagen quantitativ [1]).

Der Farbstoff

$$\left(OH\langle\overset{COOH}{C_6H_3}\rangle-\right)_3C-OH$$

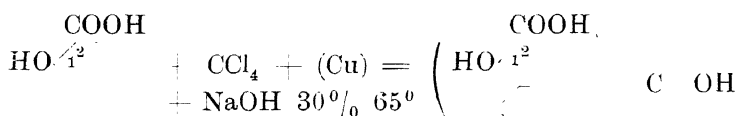
Chromviolett (Gy.) oder Chromrubin (By.)

Im Handel als Ammonsalz braun. In Wasser dunkelrot-violett; in H_2SO_4 gelbrot. λ in NaOH = 544,0.

gibt mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt und gedämpft ein hübsches, ziemlich reines Rotviolett, welches gut waschecht, aber nicht lichtecht ist.

Das aus o-Kresotinsäure erhaltene Produkt ist das schöne Eriochromgeranol R. Man stellt immer das Ammonsalz dar und verdampft zur Trockene. λ in NaOH = 571,0.

Durch Verwendung der 1.2-Oxynaphthoesäure entsteht das dem Phenylderivat entsprechende Naphthalinderivat von der Formel [2]):

$$\overset{COOH}{HO\cdot{}^{1}{}^{2}C_{10}H_6} + CCl_4 + (Cu) + NaOH\ 30\%\ 65^0 = \left(HO\cdot{}^{1}{}^{2}\overset{COOH}{C_{10}H_5}-\right)_3C-OH$$

Naphthochromblau BN

Dieses Carbinol ist insofern interessant, als es mit Chrombeizen sozusagen die identische Nuance wie das *Sandmeyer-Conzetti*sche Eriochromazurol B gibt (s. S. 240), und auch in bezug auf Stärke sind die Farbstoffe nach meinen Untersuchungen gleichwertig. Man stellt diesen neuen Farbstoff in quantitativer Ausbeute aus Tetrachlorkohlenstoff und 1.2-Oxynaphthoesäure in wässerig-ätzalkalischer Lösung unter katalytischer Mitwirkung von Kupferbronze her.

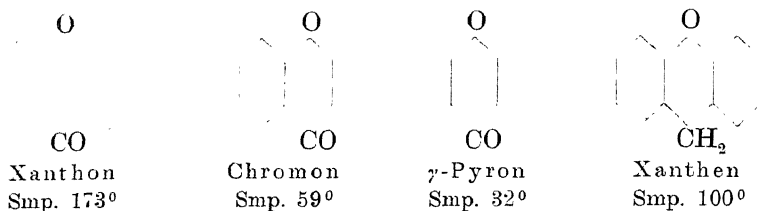
Der Farbstoff ist gegen Hitze empfindlich, indem er sich bei unvorsichtigem Trocknen leicht vollkommen entfärbt. Als Chromlack zeigt er diese unangenehme Eigenschaft dagegen nicht mehr. Ähnliche Produkte sind Naphthochromazurin B und Naphthochromazurin R.

[1]) D.R.P. 49970 (1889) (Gy.) II. 50. Vgl. auch Ber. 25, 939, 2671 (1892); 26, 254 (1893) Caro.

[2]) D.R.P. 356772 (Ciba) XIV. 727 (1922).

Carboniumfarbstoffe, welche einen Xanthonring enthalten.

Pyronine, Eosine und Rhodamine („Phthaleïne").

Die Xanthonfarbstoffe enthalten den Xanthonring:

und können wie die gewöhnlichen Carboniumsalze, Auramine und Triphenylmethanfarben als Farbstoffe des dreiwertigen Kohlenstoffs betrachtet werden. Sie entstehen leicht durch Wasserabspaltung aus meta-substituierten Benzolderivaten, z. B. aus Resorcin und 1.3-Amidophenolen durch die gleichen Reaktionen wie die vorgängig besprochenen ungesättigten Farbstoffe. Da diese Verbindungen meist aus Phthalsäureanhydrid erhalten werden, nennt man sie oft auch Phthaleïne, wobei nicht zu übersehen ist, daß einige in diese Klasse gehörigen Produkte nicht aus der 1.2-Benzoldicarbonsäure gewonnen werden. Es sind dies die Pyronine, Rosamine (Xylenrot), die Bernsteinsäure-Rhodamine und einige hier nicht interessante Produkte. Auch eine große Zahl von Naturprodukten müssen als Pyronderivate angesprochen werden (*Willstätter*, *Kostanecki*).

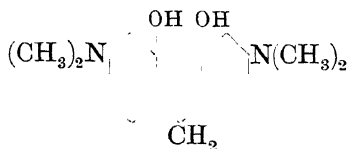
Es gibt auch Phthaleïne, wie z. B. das Phenolphthaleïn, welche keine Xanthone resp. Xanthene darstellen.

Die einfachsten Xanthenfarbstoffe oder Pyronine sind technisch unwichtige Produkte, welche von *Bender* 1889 beobachtet wurden und die durch verschiedene Patente geschützt waren[1]). (Weitere Patente loc. cit. behandeln die Darstellung analoger Produkte mit Dimethylamido-m- und p-Kresol.)

Das Pyronin G wird durch Kondensation von Dimethyl-m-Amidophenol mit Formaldehyd erhalten, indem man das Kondensationsprodukt

OH OH

$(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$

CH_2

p-p'-Tetramethyldiamido-o-o'-Dioxy-Diphenylmethan. Blättchen. Smp. 176°.

mit konz. Schwefelsäure dehydriert (siehe auch Xylenrot) und darauf den Leukofarbstoff nachträglich wie z. B. das Helvetiablau mit $FeCl_3$ oder PbO_2 zur Farbstoffbase oxydiert[2]). Pyronin G färbt auf tanningebeizte Baumwolle ein Rot ähnlich dem Fuchsin von guter Echtheit.

---

[1]) D.R.P. 54190 (By.) II. 61; 58955, 59003 (L.) III. 94; 63081 (L.) III. 93. usw. siehe *Winther* II, 53, 73 sowie *Schultz*: Farbstofftabellen.

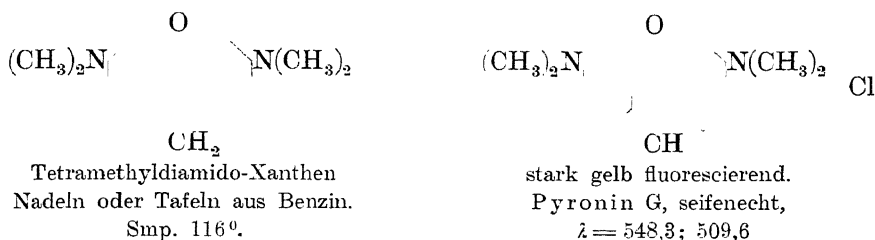
[2]) Ber. 27, 2896, 3301 (1894).

O O

$(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$ Cl

CH_2 CH

Tetramethyldiamido-Xanthen
Nadeln oder Tafeln aus Benzin.
Smp. 116°.

stark gelb fluorescierend.
Pyronin G, seifenecht,
$\lambda = 548,3;\ 509,6$

Grünmetallische Nadeln. In Wasser und Alkohol löslich; in H_2SO_4 rotgelb.

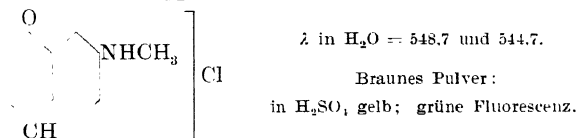
Die Formel dieses Farbstoffes wurde von verschiedenen Gelehrten diskutiert, wobei man vorgeschlagen hat, sie als Oxoniumsalz, als ortho- oder auch als para-chinoides Gebilde zu formulieren. Hier ist der Einfachheit halber die *Werner*sche Komplexformel verwendet, ohne daß ich mich für die eine oder andere Formel aussprechen würde.

Durch Oxydation des Pyronin G mit Permanganat in verdünnter Essigsäure erhält man unter Abspaltung zweier Methylgruppen das Dialkylderivat des Diamido-Pyronins

O

$NHCH_3$ Cl

CH

λ in H_2O = 548,7 und 544,7.
Braunes Pulver:
in H_2SO_4 gelb; grüne Fluorescenz.

das Akridinrot 3 B [1]), welches gelber als das Pyronin G ist. Die im Handel befindlichen Farbstoffe sind Mischungen (*Formánek*).

Das dem Methylderivat entsprechende Tetraäthylpyronin ist das Pyronin B, welches eine Zeitlang mit der G-Marke im Handel war. Beide Pyronine und das Monoalkylderivat sind sehr lebhafte fluorescierende Gelbrot bis Rot und färben Baumwolle, die mit Tannin-Brechweinstein gebeizt ist, in reinen aber unechten Tönen an. Sie haben heute, wo die Rhodaminpatente erloschen sind, keine technische Bedeutung mehr, und auch das den Xanthenen entsprechende Thioxanthen, welches nach dem Vorschlage von *Sandmeyer* aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan und S_2O_3 erhalten wird, das Thiopyronin [2]) von *Geigy*, hat nie eine technische Rolle gespielt. Es ist aber möglich, daß diese interessanten Produkte einmal in der Photographie oder Therapie Bedeutung erlangen werden (siehe Cyanine und Akridine).

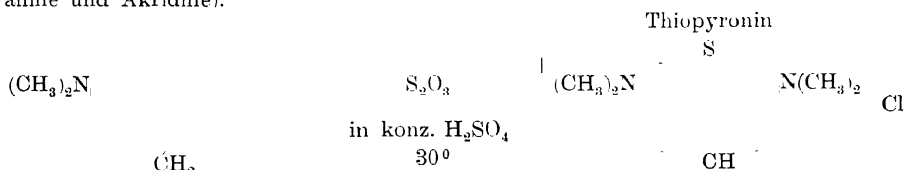
Thiopyronin

S

$(CH_3)_2N$ S_2O_3 $(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$ Cl

in konz. H_2SO_4
30°

CH_2 CH

Tetramethyldiamidodiphenylmethan Methylenrot

Metallisch grünes Krystallpulver; blaurot in Wasser löslich, mit ziegelroter Fluorescenz; in H_2SO_4 orange.

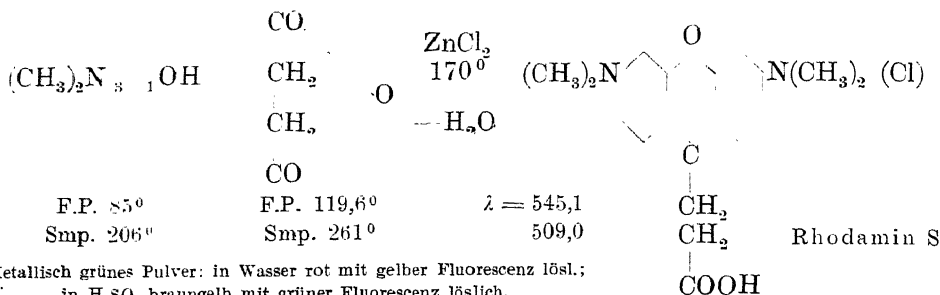
Weitere Schutzpatente der Pyronine haben heute kein Interesse, sie finden sich z. B. zusammengestellt in *Winthers* Patentsammlung auf Seite 74—76 des Band II.

Wichtiger als die einfachen Pyronine sind die analogen Derivate, welche aus Dialkyl-m-Amidophenolen und Bernsteinsäureanhydrid erhalten werden. Sie entstehen z. B., wenn man Dimethyl-m-Amidophenol mit Bernsteinsäureanhydrid und Chlorzink auf 170° erhitzt. Dabei erhält man direkt den gewünschten Farbstoff, der sich bei der Aufarbeitung der Schmelze

[1]) D.R.P. 65282 (L.) III. 176. [2]) D.R.P. 65739 [1892] III. 97 (*Geigy-Sandmeyer*); vgl. Ber. 45, 290 (1912).

krystallin ausscheidet. Die Krystalle erreichen oft bedeutende Größe und sind lange braunrote, prachtvoll glänzende Prismen von fast mineralischem Aussehen ähnlich roten Turmalinen[1]).

$(CH_3)_2N$ 3 1 OH   CO / CH_2 / CH_2 / CO ·O $ZnCl_2$ 170° — H_2O $(CH_3)_2N$ O $N(CH_3)_2$ (Cl) / C / CH_2 / CH_2 / COOH

F.P. 85° Smp. 206°   F.P. 119,6° Smp. 261° $\lambda = 545,1$ 509,0   Rhodamin S

Metallisch grünes Pulver: in Wasser rot mit gelber Fluorescenz lösl.; in H_2SO_4 braungelb mit grüner Fluorescenz löslich.

D.R.P. 51983 (B.) II. 86; ferner 54997 (Ciba) II. 88, ein Umgehungspatent der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, welche den gleichen Farbstoff aus Resorcin und Bernsteinsäureanhydrid erhält, mit nachfolgender Amidierung mit Dialkylaminen. Das Rhodamin S, erfunden 1888 von *Kahn* und *Majert* (By.) soll nach den Angaben des Patentinhabers 6—8 mal stärker (deckkräftiger) als Rhodamin B sein, eine Behauptung, welche in keiner Weise gerechtfertigt ist, denn das Rhodamin S färbt tannierte Baumwolle ziemlich gleich stark wie die andern Rhodamine an und dient zum Färben von Holz (Zündhölzer), Papier und auch Baumwolle. Es bietet gegenüber den andern Rhodaminen lediglich wegen der etwas andern Nuance einiges Interesse, nicht wegen der behaupteten konkurrenzlosen Billigkeit. Durch Veresterung der Carboxylgruppe des Rhodamin S erhält man den den Rhodaminestern entsprechenden Methylester [1]) dessen Gewinnung unter das D.R.P. 66238 (B.) III. 177, Zusatz 72576 (B.) III. 178 fällt. Der Methylester des Rhodamin S färbt blauer als die freie Carbonsäure und eignet sich auch für Wolle und Seide, eine Eigenschaft, die dem Rhodamin S abgeht [2]).

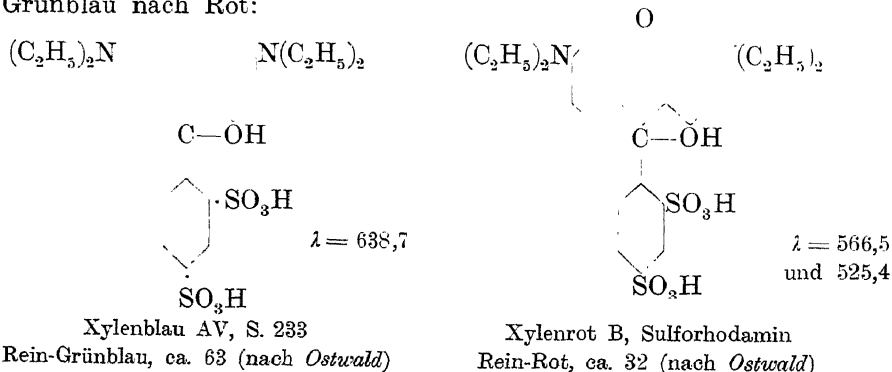
Die Gruppe der Rhodamine.

Alle Rhodamine stehen in naher Beziehung zu der Gruppe des Malachitgrün. Sie unterscheiden sich von dieser Gruppe durch das Brückensauerstoffatom, welches die beiden Benzolkerne, die die auxochromen Gruppen haben, durch den Pyronring verbindet. Durch diesen Ringschluß verschiebt sich die Nuance des Malachitgrün und seiner Verwandten von Grünblau nach Rot:

$(C_2H_5)_2N$ $N(C_2H_5)_2$ / C—OH / ·SO_3H / SO_3H $\lambda = 638,7$

Xylenblau AV, S. 233
Rein-Grünblau, ca. 63 (nach *Ostwald*)

$(C_2H_5)_2N$ O $(C_2H_5)_2$ / C—OH / SO_3H / SO_3H $\lambda = 566,5$ und 525,4

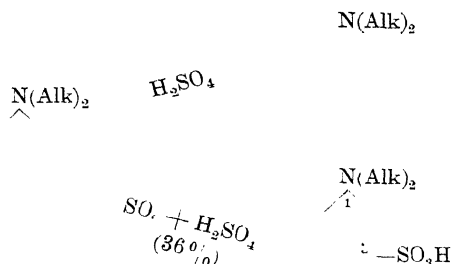
Xylenrot B, Sulforhodamin
Rein-Rot, ca. 32 (nach *Ostwald*)

[1]) Vgl. auch D.R.P. 71490 (B.) III. 179 und Chemiker-Zeitung 1892, 1956.
[2]) Siehe auch unter Rhodamine S. 274 und *Winther* II, S. 77 und 193.

Alle Rhodamine sind rot bis blauviolett gefärbt und zeichnen sich durch ganz ungewöhnlich reinen Farbton aus. Sie fluorescieren zudem so stark in Lösung und auf glänzenden Fasern, daß man damit Effekte erzielen kann, wie sonst in gleichem Maße mit keiner andern Klasse von Farbstoffen. Der erste Vertreter der Rhodamine war das von *Maurice Céresole* entdeckte Rhodamin B und G, dem sich dann noch eine Reihe analoger Produkte anschlossen. Die Beobachtung *Maurice Céresoles* entsprang direkt den Arbeiten *A. v. Baeyers*, der vorher die Phenolphthaleïne entdeckt hatte, die dann von *Caro* intensiv bearbeitet wurden.

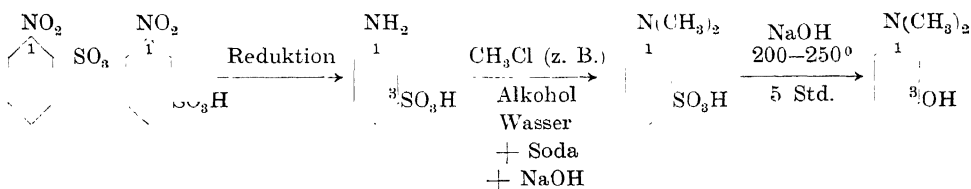
Die Herstellung der Ausgangsmaterialien für die Rhodaminfabrikation ist nicht leicht. Jene des Phthalsäureanhydrides findet man unter „Indigo". Man fabriziert heute die Dialkyl-m-Amidophenole nach drei verschiedenen Methoden. Die eine besteht darin, daß man Alkylaniline mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert [1]). Diese Vorsichtsmaßregel ist unbedingt nötig, da sich sonst die Parasäure bildet:

$N(Alk)_2$

$N(Alk)_2$ — H_2SO_4 →

$SO_3 + H_2SO_4$ (36%) → $N(Alk)_2$ (1), $—SO_3H$ (3)

Das Natronsalz der Dialkylamido-Phenyl-m-Sulfosäure wird möglichst rein isoliert [2]) und bei ungefähr 250° offen oder besser im geschlossenen Gefäße mit der vierfachen Menge Ätznatron während 5—7 Stunden verschmolzen. Beim genauen Neutralisieren der in Wasser gelösten Schmelze scheidet sich das Alkyl-m-Amidophenol quantitativ aus und wird zum Schluß am besten im guten Vakuum destilliert. Die Ausbeuten erreichen gegen 60% der theoretischen Menge.

Eine andere Methode zur Gewinnung dieser Basen besteht darin, daß man Metanilsäure

NO_2 (1) —SO_3→ NO_2 (1), SO_3H (3) —Reduktion→ NH_2 (1), SO_3H (3) —CH_3Cl (z. B.), Alkohol, Wasser + Soda + NaOH→ $N(CH_3)_2$ (1), SO_3H —NaOH, 200—250°, 5 Std.→ $N(CH_3)_2$ (1), OH (3)

in wässeriger-alkoholischer Lösung mit Chloralkyl erschöpfend alkyliert und die so gewonnene Dialkyl-Metanilsäure, wie oben angegeben, mit Alkali verschmilzt. Eine dritte Methode zur Farbstoffgewinnung vermeidet überhaupt die Verwendung eines m-Amidophenoles, sondern geht vom Resorcin aus [3]). Die Verhältnisse sind an ihrem Orte eingehend erläutert [4]).

Bei gegebenen Zwischenprodukten bietet die Herstellung der Rhodamine gar keine großen Schwierigkeiten. Sie besteht lediglich im Zu-

[1]) D.R.P. 44792 (Ciba) II. 11. Vgl. D.R.P. 48151 (B.) II. 13 und D.R.P. 44002 (B.) II. 68.

[2]) Kalken, mit Glaubersalz oder Soda umsetzen, eindampfen.

[3]) Vgl. auch D.R.P. 49060 (L.) II. 14. Metamidophenol und Dimethyl-m-Amidophenol aus Resorcin und NH_3 oder $NH(CH_3)_2$ bei 200°.

[4]) Rhodamin; Umgehungsverfahren von Basel; Violamine; II. Methode.

sammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid (ausnahmsweise Benzaldehydsulfosäuren) mit einem Alkyl- (Dialkyl-)m-Amidophenol unter dem wasserentziehenden Einfluß von Chlorzink. Die Kondensationstemperatur beträgt ungefähr 180° und das Erhitzen wird im Emaillekessel so lange fortgesetzt, als es die Zähflüssigkeit der Schmelze erlaubt. Ich gebe unter Rhodamin 6 G eine kurze technische Beschreibung der Arbeitsweise (siehe auch Galleïn).

Es hat sich gezeigt, daß es, genau wie in vielen Fällen bei andern Carboniumsalzen, nicht möglich ist, mit beliebigen Alkylanilinen gute Ausbeuten zu erhalten. Zudem sind gewisse Derivate nur schwer zugänglich. Aus diesem Grunde kommen nur wenige der patentierten oder theoretisch denkbaren Rhodamine auf den Markt.

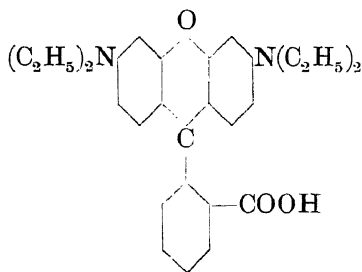
Das erste Rhodamin wurde aus Phthalsäureanhydrid und Diäthyl-m-Amidophenol erhalten, wobei es immer nötig ist, zwei Moleküle Anhydrid auf zwei Moleküle Oxybase zu verwenden, weil sich beim Zusammenschmelzen das phthalsaure Salz bildet. Man verwendet auch zur Beschleunigung der Kondensation eine gewisse Menge Chlorzink, da dies die Ausbeute steigert (siehe Rhodamin 6 G).

Das salzsaure Rhodamin, erhalten aus dem Diäthyl-m-Amidophenol, stellt schön ausgebildete grün-metallisch glänzende Nadeln dar. Diese lösen sich leicht in Wasser mit so intensiver gelber Fluorescenz, daß die Lösungen sozusagen undurchsichtig erscheinen:

O

$(C_2H_5)_2N$ $N(C_2H_5)_2$

C Cl

COOH

$\lambda = 555,0;\ 517,0.$

In H_2SO_4 braun mit grüner Fluorescenz.
Entwicklung von HCl.
Leicht löslich in Alkohol.
NaOH keine oder geringe Veränderung.

D.R.P. 44002 (B.) II. 68.
D.R.P. 48367 (M.) II. 79
D.R.P. 54684 (B.) II. 86.
und II. 175. 286, 290.

Rhodamin B, *M. Cérésole* [1887] (Brillantrosa (O) usw.)

Wolle und Seide werden mit Fluorescenz angefärbt, Baumwolle, da nicht glänzend, zeigt diese Erscheinung nur in ganz geringem Maße. Der Farbton des Rhodamin B ist ein prachtvolles bläuliches Rot von außerordentlicher Reinheit, bedingt durch das scharfe Absorptionsspektrum ($\lambda = 555$ und 517). Der Farbstoff zieht im Gegensatz zum Fuchsin, das eine ähnliche Nuance hat, ausgezeichnet auf Seide, weniger auf Wolle (es ist etwas zu schwach basisch), und es gelingt, besonders auf Seide Färbungen zu erzielen, die sich bei genügender Waschechtheit durch unerreichte Tiefe (Intensität, Vollheit) auszeichnen (Ordensbänder). Man setzt es auch roten Direktfarbstoffen in geringen Mengen zu, um sie zu „schönen", z. B. dem Erika Z extra (s. d.). Aus diesen Gründen ist das Rhodamin bis jetzt unersetzlich gewesen, trotzdem es sich im übrigen

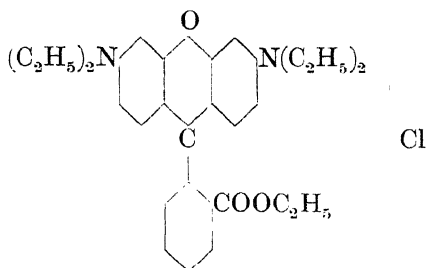
durch sehr schlechte Echtheiten auszeichnet. Mit Ausnahme der Essigsäureechtheit (Schweißechtheit) ist der Farbstoff geradezu ein Muster aller Unechtheiten und rangiert mit Fuchsin und analogen Produkten (Versuche Dr. *E. Kerns*, Thalwil). Man verwendet das Rhodamin B auch im Druck mit Tannin-Brechweinstein, sowie zum Färben von allen möglichen Materialien, wie Holz (Zündhölzer), Leder, Papier usw. Über die Deckkraft im Vergleich zum Eosin siehe Einleitung S. 48 und unter Eosin.

Durch Esterifizierung der Carboxylgruppe mit Alkohol und Mineralsäure, oder eventuell mit Chloräthyl erhält man einen blaustichigeren Farbstoff, das Rhodamin 3 B. Diese Veresterung verläuft recht glatt (siehe unter Rhodamin 6 G):

O
$(C_2H_5)_2N$ $N(C_2H_5)_2$
C Cl
$COOC_2H_5$

oder o-Chinoid (Oxoniumsalz)
oder p-Chinoid (Ammoniumsalz)
$\lambda = 559,2;\ 519,7$

Braunrotes Pulver: in H_2O violettrot; mit HCl gelb bis rot; mit NaOH heiß, Abscheidung von Base; in H_2SO_4 grünlichgelb.

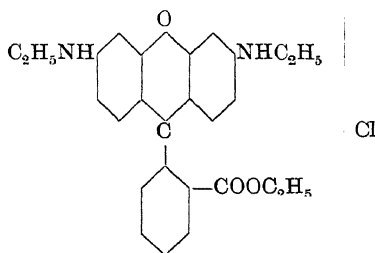
D.R.P. 66238 (B.); D.R.P. 71490 (B.); D.R.P. 73451 (B.); III. 177, 179, 182; W. II. 193 ff.
Vgl. Chem. Ztg. **16**, 1956 (1892).

Rhodamin 3B, *G. Monnet* [1891] oder Anisoline, $C_{30}H_{35}N_2O_3Cl$.
Zinnoberrote Fluorescenz.

Durch längeres Erhitzen mit wässeriger Natronlauge wird der Alkohol wieder abgespalten und das Rhodamin B zurückgebildet. Rhodamin 3 B hat lange nicht die Bedeutung des unveresterten Farbstoffes.

Wenn das Rhodamin B mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 185° erhitzt wird, dann spalten sich, je nach der Dauer der Erwärmung, mehr oder weniger Äthylgruppen ab. Es entsteht ein Triäthyl-Rhodamin, das gelbstichiger als das Tetraäthylderivat färbt und das unter dem Namen Rhodamin G [1]) ($\lambda = 554,1;\ 516,8$) im Handel ist. Auch dieses Produkt hat wie das Rhodamin 3B eine beschränkte, allerdings dauernde Verwendung gefunden, da es wie die Muttersubstanz Töne von hervorragender Schönheit erzeugt. Die Echtheiten sind die gleichen.'

Wichtiger als Rhodamin 3B und G ist das Rhodamin 6G, erhalten aus Phthalsäureanhydrid und Monoäthyl-m-Amidophenol mit nachfolgender Esterifizierung. Nachfolgend gebe ich eine kurze Vorschrift, die den Gang der Fabrikation beleuchtet:

Darstellung von Rhodamin 6G.

O
C_2H_5NH NHC_2H_5
C Cl
$COOC_2H_5$

Rhodamin 6 G.

$\lambda = 525,4;\ 491,3.$

Metallisch grüne Nadeln: Wässerige Lösung rot; grüne Fluorescenz; H_2SO_4: gelbe Lösung in Alkohol leicht löslich; NaOH: roter Niederschlag in Benzol löslich.

D.R.P. 48731 (B.) II. 77; D.R.P. 73573 (B.); 73880 (B.); III. 183, 184; W. 2, 193, 195.

Bernthsen (B. A. S. F.)
J. Schmid (Ciba) 1892.

[1]) D.R.P. 63325 III. 175.

Vorschrift.

Man erhitzt in einem emaillierten Rührkessel, der im Ölbade steht, 30 kg Äthyl-m-Amidophenol, 30 kg Phthalsäureanhydrid und 15 kg feingepulvertes trockenes Chlorzink während 5 Stunden auf 165° Innentemperatur. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein gemahlen und das Pulver, welches ungefähr 48 kg wiegt, mit 1200 Liter Wasser wiederholt ausgewaschen. Man filtriert und teigt das Pulver zuerst mit 30 kg Natronlauge (35%) und 300 Liter Wasser an, erwärmt auf 55° und verdünnt mit 1000 Liter Wasser. Das Zink geht in Lösung und man wiederholt das Ausziehen mit Natronlauge noch einmal mit 10 kg Lauge und 1000 Liter Wasser. Die Farbbase wird darauf mit 500 Liter Wasser und 10 kg Salzsäure auf 80° erwärmt, filtriert und nach Zusatz von 7 kg Salzsäure einen Tag erkalten gelassen. Das salzsaure Salz des Farbstoffes scheidet sich aus, es wird in einer Zentrifuge gesammelt und bei 45° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 31 kg, das ist 70% der Theorie.

Esterifizierung des sym-Diäthylrhodamins.

Man kocht 30 kg „Rhodamin" mit 50 kg Alkohol von 96% und 56 kg alkoholischer Salzsäure, die man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas (aus 30%iger Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure) in Alkohol erhalten hat (es sollen 15 kg HCl vorhanden sein), im Emaillekessel unter Rückfluß während 20 Stunden. Nach dieser Zeit ist der Farbstoff in heißem Wasser völlig löslich und wird mit 250 Liter Wasser verdünnt, worauf man das Rhodamin 6 G mit 150 Liter gesättigter Salzlösung ausfällt. Man filtriert kalt ab, löst den Farbstoff nochmals in 450 Liter Wasser von 85° und versetzt bei dieser Temperatur mit 6 kg Salzsäure und 100 Liter gesättigter Kochsalzlösung. Der Farbstoff fällt zum größten Teile krystallinisch aus und wird nach dem Erkalten filtriert und bei 45° getrocknet. Die Ausbeute beträgt rund 31,5 kg.

Das Rhodamin 6G ist ausgezeichnet durch eine ganz außergewöhnlich reine Rotnuance, die im Sonnenlichte wirklich blendend wirkt. Es wurde gleichzeitig von *Bernthsen* und *Jakob Schmid* erfunden und hat sich im Verlaufe der Jahre in erster Linie als Baumwolldruckfarbstoff eingebürgert, wo es zur Erzeugung leuchtender waschechter Rottöne unentbehrlich geworden ist.

Genau so wie man die alkylierten Farbstoffe erhalten kann, gelingt es die arylierten Produkte zu gewinnen, wenn man an Stelle der Alkyl-m-Amidophenole die Aryl-m-Amidophenole verwendet. Diese Verbindungen, meist Oxy-diphenylamine 1.3 genannt, kann man sehr leicht nach der auf S. 260 erwähnten Methode quantitativ fabrizieren[1]). (Säureviolett 6BN.) Lit. loc. cit.

Durch bloßes Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anilin (o-Toluidin, p-Toluidin, m-Toluidin usw.) und Resorcin unter Mitwirkung von Borsäure auf 150° erhält man die m-Oxydiphenylamine in sehr befriedigender Ausbeute (gegen 95% der Theorie). Verwendet man nun die erhaltenen Basen an Stelle der Alkyl-m-amidophenole zur Rhodamindarstellung, so bekommt man ohne weiteres die arylierten Rhodamine. Diese sind auch in der Form ihrer Salze sehr schwer löslich, wie die Anilinblau (S. 264) und finden deshalb nur als Sulfosäuren Verwendung. Untenstehende Formeln erläutern das Gesagte, z. B.:

[1]) Vgl. auch die frühere Methode D.R.P. 46869 (B.) II. 12; Ber. 14, 2345 (1881); Ber. 16, 2786 (1883).

OH NH$_2$ CH$_3$

Resorcin + o-Toluidin + (B_2O_3) = m-Oxy-Phenyl-o-Tolylamin

150—170° 6 Stunden

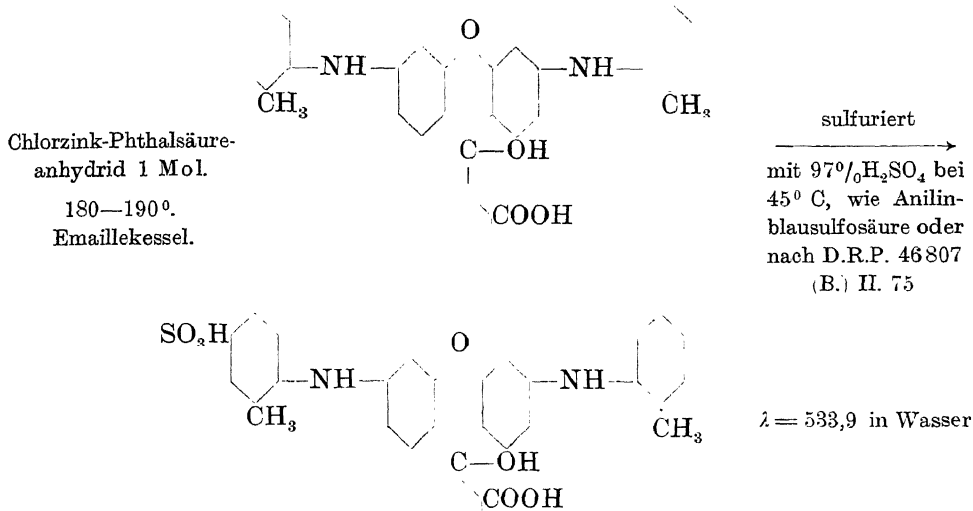
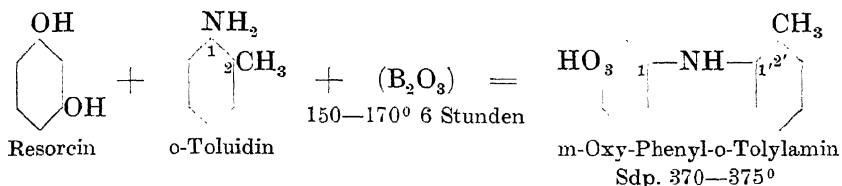
Sdp. 370—375°

Chlorzink-Phthalsäure-anhydrid 1 Mol. 180—190°. Emaillekessel.

NH — O — NH CH$_3$ CH$_3$ C—OH COOH

sulfuriert → mit 97%H_2SO_4 bei 45° C, wie Anilinblausulfosäure oder nach D.R.P. 46807 (B.) II. 75

SO_3H — NH — O — NH — CH$_3$ CH$_3$ C—OH COOH

$\lambda = 533{,}9$ in Wasser

Violamin R — Echtsäureviolett A2R — Erioechtfuchsin BL usw.

Violettrotes Pulver: in Wasser mit roter Farbe löslich; in Alkohol schwer löslich; H_2SO_4: gelbrote Lösung; NaOH: kaum verändert.

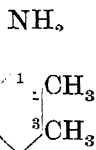
D.R.P. 44002 (B.) II. 68; Zusatz 47451 (B.) II. 75; 45263 (B.) II. 72; (W.) II. 175; 46354 (B.) II. 74; nach Höchster Methode D.R.P. 49057 (M.) II. 79.

Verwendet man an Stelle des Anilins resp. o-Toluidins das p-Toluidin zur Herstellung der Oxydiphenylaminbase[1]), dann verschiebt sich der Farbton stark nach Blau und man gewinnt das Violamin B ($\lambda = 546{,}5$). Das Mesidin[2]) gibt das rotstichige Violamin G (Säureeosamin A; $\lambda = 525{,}5$) und das p-Phenetidin[3]) das Violamin 3B (Echtsäureblau R; $\lambda = 533{,}9$) (oft auch mit chlorierten Phthalsäuren).

In neuester Zeit (1925) hat die Firma vorm. *Fr. Bayer* die interessante Beobachtung gemacht, daß „Violamine" aus 1.2.3-Xylidin:

NH$_2$

1 2 CH$_3$

3 CH$_3$

außerordentlich schöne scharlachrote und lichtechte Töne ergeben.

[1]) Smp. 91°. D.R.P. 47451 (B.) II. 75 u. 49057 (M) II. 79.

[2]) D.R.P. 67844 (M.) III 174 (Höchster Verfahren) und Pat. loc. cit.

[3]) Nach Höchster Methode D.R.P. 53300 (M.) II. 81 und Pat. loc. cit.

Diese Verbindungen, die man auch nach der sofort zu besprechenden andern Methode erhalten kann, zeichnen sich vor den basischen Rhodaminen durch bedeutend größere Echtheiten aus. Sie sind gegen Licht verhältnismäßig sehr widerstandsfähig und gehören zu den besten Farbstoffen dieser Art, obschon sie die Alizarinechtfarben nicht ganz erreichen. Wegen der großen Reinheit, die allerdings jene der Rhodamine nicht erreicht, spielen sie in der Woll- und Echtseidenfärberei eine gewisse Rolle, nur braucht der Seidenfärber, wenn er schon teure und echte Produkte haben muß, wenn irgend möglich die echtesten Farbstoffe, das sind Säurealizarin- und Küpenfarbstoffe.

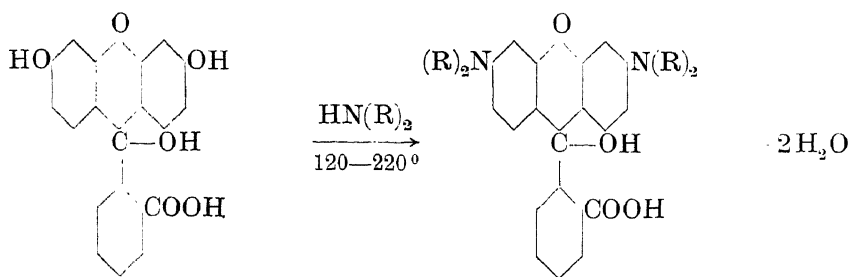
Die bis dahin erwähnten Darstellungsarten der Rhodamine beruhen alle auf der gleichen Methode, nämlich in der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit einem m-Amidophenol, wobei letzteres sehr verschieden zusammengesetzt sein kann. Es gelingt nun auf anderen Wegen ebenfalls zu Rhodaminen und rhodaminartigen Produkten zu gelangen, indem man an Stelle der Phthalsäure gewisse Ketone verwendet, oder auch die Verwendung des m-Amidophenoles umgeht. Nur wenige der vorgeschlagenen Wege sind praktisch und wir treffen wieder die gleichen Verhältnisse wie bei den gewöhnlichen Triphenylmethanfarben, indem es auch hier nur ganz wenige wirklich technische Verfahren gibt.

Zuerst sei das einfache Umgehungsverfahren zur Gewinnung der Rhodamine und Violamine beschrieben. Dieses Verfahren besteht darin, daß man zuerst das Eosin resp. Fluoresceïn fabriziert und darauf die Hydroxylgruppen ganz oder teilweise durch Amidoreste ersetzt[1]. (Siehe auch unter Fluoresceïn.)

O
HO OH
C—OH
COOH

$\xrightarrow[120-220^{\circ}]{HN(R)_2}$

O
$(R)_2N$ $N(R)_2$
C—OH
COOH

$2H_2O$

Siehe z. B. D.R.P. 56506 (Soc. mat.) III. 172; 56293; *Winther* II. 186, vgl. 89400 (M.) IV. 227; *Cassella* II. 83; (W.) II. 38; II. 68, 75, 86. P.A. C. 3167.

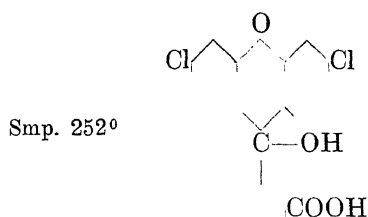
Die Umsetzung des Fluoresceïns mit Aminen (Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Arylamin) verläuft aber nicht sehr glatt, da sich meist ein Teil des Fluoresceïns der völligen Amidierung entzieht. Dabei entstehen als Zwischenprodukte die sogenannten Rhodole, halb basische, halb saure Farbstoffe ohne färberische Eignung, weil sie gegen Alkalien

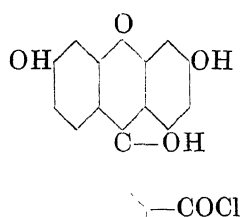
[1] Ber. 21, 3376 (1888); vgl. Ber. 30, 332 (1897).

außerordentlich empfindlich sind. Erst durch Veresterung des Hydroxyls erhält man technisch brauchbare Farbstoffe. (Diese sind weiter unten besprochen.)

Quantitativ bilden sich dagegen die Rhodamine aus dem Fluoresceïn, wenn man dessen Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt. Diese Chlorverbindung erhält man leicht durch Behandeln des Fluoresceïns mit Phosphorpentachlorid[1]), wobei beide Hydroxyle durch Halogen substituiert werden. Leider nennt man den entstehenden Körper von nachfolgender Formel „Fluoresceïnchlorid", eine zweideutige Bezeichnung, da man aus diesem Namen eher auf ein Säurechlorid der Phthalsäure schließen möchte:

Smp. 252°

O
Cl — Cl
C—OH
COOH

Ein Dichlor-Xantol, fälschlich Fluoresceïnchlorid genannt, oder Dichlorfluoran

O
OH — OH
C—OH
—COCl

Eigentliches Fluoresceïnchlorid. Unbekannt.

Obschon man aus diesem Dichlorkörper leicht die Rhodamine erhält, ist diese Methode dennoch seit einiger Zeit von manchen Farbwerken verlassen worden, weil die Herstellung der Violamine nach dem Zusatzpatente der *B. A. S. F.* 44002 einfacher ist (siehe unter Violamin S. 277 und die Darstellung der nötigen Zwischenprodukte). Lange Zeit dagegen kamen die Violamine durch die Farbwerke in Höchst (*Meister Lucius* und *Brüning*) in den Handel, denen die Darstellungsweise über das Chlorid unter verschiedenen Patenten geschützt war[2]).

Die früher erwähnte Methode, die von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* herrührt, ist u. a. auch in dem Zusatz zum D.R.P. 44002 (B.) II. 68, D.R.P. 45263 (B.) II. 72 usw. geschützt. (Siehe unter Violamine S. 277.)

Es wurde soeben erwähnt, daß man auch über Ketone zu Rhodaminen gelangen kann, wie man auch das Krystallviolett über das *Michler*sche Keton oder den p-Dimethylamidobenzaldehyd fabriziert.

Nur wenige und technisch nicht sehr interessante Farbstoffe sind nach der Ketonsynthese erhalten worden. Das Ausgangsmaterial ist eine substituierte Benzoylbenzoesäure, die mit einem Phenol kondensiert wird. Man verwendet u. a. folgende Benzoylbenzoesäuren:

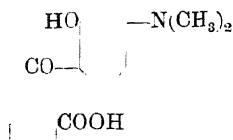
---

1) Ann. 183, 18; vgl. D.R.P. 49057 (M.) II. 79.

2) Z. B. D.R.P. 49057 (M.) II. 79; 53300 (M.) II. 81; Die Methode über das Fluoresceïnchlorid gibt meist etwas reinere Farbstoffe.

HO —$N(CH_3)_2$

CO—

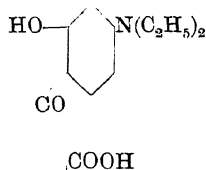
COOH

p-Dimethylamido-o-Oxy-Benzoylbenzoesäure,

hergestellt durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Phthalsäure und Dialkyl-m-amidophenol bei 100° oder durch Kondensation in siedendem Benzol.

D.R.P. 85931 (*Ciba*) IV. 260; D.R.P. 87068 (*Ciba*) IV. 262; Chemische Fabrik *Bindschedler*, Basel.

HO— $N(C_2H_5)_2$

CO

COOH

Smp. 203°

p-Diäthylamido-o-Oxy-Benzoylbenzoesäure

vgl. auch Bl. [3] 19, 830.

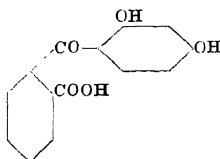
Diese Amido-Oxysäuren kondensieren sich ähnlich wie das Keton von *Michler* mit Aminen und Phenolen[1]), wobei sich unter Wasseraustritt bei geeigneten Verbindungen der Xanthonring bildet.

Die Patentanmeldungen der Gesellschaft für Chemische Industrie aus diesen beiden erwähnten Benzoylbenzoesäuren Rhodamine darzustellen, wurden versagt[2]). Wohl aber wurden darnach die später geschützten Rhodine dargestellt.

Ebenfalls dargestellt wird die p-o-Dioxybenzoylbenzoesäure[3])

OH

CO— OH

COOH

Smp. 200°

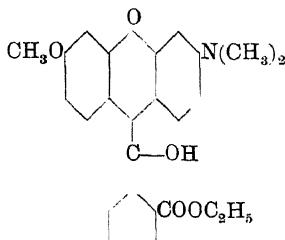
aus Fluorescein durch Spaltung mit NaOH. Sie dient auch zur Darstelluug von Rhodolen und unsymmetrischen Rhodaminen.

Es sind fabriziert worden die Verbindungen aus obengenannten Oxybasen mit Monomethylresorcin (oder Dimethylresorcin):

O

CH_3O $N(CH_3)_2$

C—OH

$COOC_2H_5$

$\lambda = 525{,}8;\ 488{,}5;\ 457{,}8$

Rotbraunes Pulver:
in Wasser gelbrot;
H_2SO_4 : gelb;
NaOH : hellroter Niederschlag.

Rhodin 12GM[J], enthält nur ein Auxochrom!

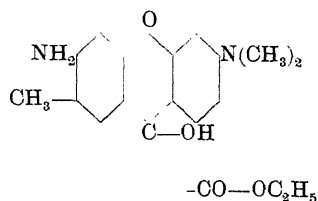
Brach (1900): D.P.A. (C.) 8800 = D.R.P. 122289 (*Cassella*) VI. 279; nach nachträgl. Veresterung nach D.R.P. 116057 (M.) VI. 271 und D.R.P. 119061 (M.) VI. 274; vgl. D.R.P. 108419 (*Cassella*) V. 230.

---

1) Siehe S. 253. 2) P.A. (B.) 16962 *Ciba* IV. 262; P.A. (B.) 17374 *Ciba* IV. 263.

3) D.R.P. 54085 (By.) II. 84; vgl. Ber. 30, 970 (1897); Ann. 183, 24.

Ferner mit o-Amino-p-Kresol:

NH_2, CH_3 ... O ... $N(CH_3)_2$ ... C—OH ... $-CO—OC_2H_5$

Irisamin G (C)

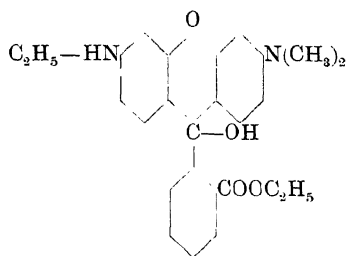
$\lambda = 535{,}3;\ 498{,}8$, in Wasser rot.

In Alkohol löslich: scharlachrot mit grüner Fluorescenz;
H_2SO_4: gelbe Lösung;
NaOH: ziegelroter Niederschlag.

Rhodamin 3G [B]

C. O. Müller: vgl. D.R.P. 132066 (*Ciba*) VI. 282.

und Monoaethyl-m-Amidophenol:

$C_2H_5—HN$ ... O ... $N(CH_3)_2$ ... C—OH ... $COOC_2H_5$

Rhodin 2G [J]

Rhodamin 2G
gleiches D. P. wie oben.

Eigenschaften wie Rhodamin 3G.

Rhodamin 12GF (J) wird erhalten aus p-Dimethyl-amido-o-oxy-benzoyl-o-benzoesäure und Resorcin, nachträgliche Veresterung und Kondensation mit Formaldehyd (wahrscheinlich dimolekular?). Namentlich im Baumwolldruck viel verwendet.

$\lambda = 526{,}7;\ 489{,}0;\ 458{,}4.$ D.R.P. 106720 (*Ciba*) V. 231.

Nach dem Absorptionsspektrum ist zu schließen, daß Rhodamin 12GF identisch mit Rhodin 12GM ist [Fehlfabrikation (?) oder anderer Handelsname.]

Die übrigen Bildungsweisen haben keinerlei technische Bedeutung, da sie entweder Umgehungsverfahren der heute freien Patente sind, oder dann von unpraktischen Materialien ausgehen. Es sei noch ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß alle Rhodamine nicht als freie Carbonsäuren verwendet werden, sondern in der Form ihrer oft prachtvoll krystallisierenden salzsauren Salze. Eine Ausnahme davon machen natürlich die Sulfosäuren, wie die Violamine, sowie die Sulforhodamine.

Merkwürdigerweise gelang es erst spät die Rhodamine zu sulfurieren, d. h. 10 Jahre nach deren Entdeckung. Dies rührt daher, daß unerklärlicherweise die ganz alkylierten Rhodamine, wie Rhodamin B, 3B usw. durch rauchende Schwefelsäure nicht angegriffen, resp. bei höherer Temperatur einfach oxydiert werden. *Boedecker* und *Hoffmann* gelang es 1898 nachzuweisen, daß sich das Rhodamin 6G glatt in die Sulfosäure überführen läßt (D.R.P. 87977 (M.) IV. 248) wenn man es bei 25^0 mit schwachem Oleum ($20\,^0/_0$) behandelt.

Wohl konnte man arylierte Rhodamine sulfurieren[1]) oder man verwendete zur Kondensation Sulfophthalsäure[2]), letztere Methode gibt schlechte Ausbeuten.

[1]) D.R.P. 46807 (B.) II. 75. [2]) D.R.P. 61690 (*Majert*) III. 170.

Später glückte es dann *Steiner*, ein dem Rhodamin B entsprechendes Sulfoderivat zu erhalten, indem er die Synthese seines Xylenblau auf das Diäthyl-m-Amidophenol[1]) übertrug. Die Fabrikation verläuft sehr glatt und wird in folgenden Formeln verdeutlicht:

CHO
-SO_3H
2.4-Benzaldehydisulfosäure [2]) + 2 Mol Diäthyl-m-Amidophenol
in verd. H_2SO_4 kochen

SO_3H
OH HO
$(C_2H_5)_2N$ $N(C_2H_5)_2$
CH
Wasserentzug mit konz. H_2SO_4, 100°
-SO_3H
SO_3H

O O
$(C_2H_5)_2N$ $N(C_2H_5)_2$ $(C_2H_5)_2N$ $N(C_2H_5)_2$

CH $FeCl_3$ berechnet C—OH $\lambda = 566,5; 525,4$
in verd. H_2SO_4 oxyd. 80°
-SO_3H -SO_3H

SO_3H SO_3H
Leukokörper

Xylenrot B (S) — Sulforhodamin (M) — Brillantkitonrot B (J)

Rotes Pulver: in Wasser rot; mit gelber Fluorescenz löslich.
In H_2SO_4 orange; NaOH: blaurote Lösung. In Alkohol löslich: rot; mit gelbgrüner Fluorescenz.
D.R.P. (M.L.B.) 205758 IX. 216; *Steiner* (1908).

Die Kondensation geht äußerst leicht vor sich, so daß man auch mit zwei verschiedenen m-Amidophenolen in guter Ausbeute zu den unsymmetrischen Produkten gelangt[3]).

Die Darstellung verläuft, mit Ausnahme des Wasserentzugs zur Bildung des Pyronringes genau gleich wie die Fabrikation des Xylenblau, das ich an anderen Orten beschrieben habe (Farbenchemie). Der Farbstoff färbt eine dem Rhodamin fast identische Nuance und ist als reiner Säurefarb-

[1]) *Friedländer*: 9, 216. [2]) Darstellung nach D.R.P. 154528 (*Sandoz*) VII. 108; vgl. D.R.P. 98321 (Gy.) V. 207.
[3]) D.R.P. 229466 (M.) X. 244.

stoff geschätzt. Er ist nicht besonders lichtecht und krystallisiert als Alkalisalz in schönen roten metallglänzenden Nadeln.

Monosulforhodamine aus der Benzaldehyd-o-sulfosäure (s. S. 233) und Dialkyl-m-amidophenolen sind bereits viel früher von *Geigy* patentiert worden[1]). Die Arbeitsweise zur Darstellung wie auch die Eigenschaften der Farbstoffe entsprechen ganz dem Xylenrot, nur sind sie zu schwer löslich.

Man nennt die Farbstoffe vom Typus des Xylenrot usw. auch Benzorhodamine oder Rosamine, weil an Stelle der Phthalsäure Benzol resp. Benzaldehyd oder dessen Sulfosäuren vorhanden ist.

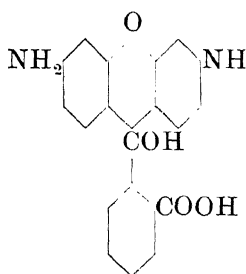
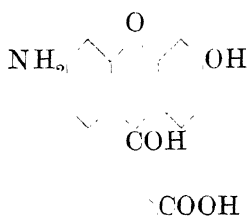
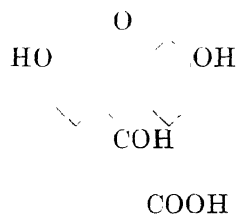
A. v. Baeyer[2]) hat eine ganze Anzahl solcher Derivate synthetisiert aus Benzaldehyd und subst. m-Amidophenolen, sie sind technisch wertlos.

Damit sind die technisch wichtigen Rhodamine erschöpft. Näheres findet man in *Winther* II unter diesem Namen, sowie in der Sammlung von *Friedländer* in verschiedenen Bänden.

Hydroxylierte Xanthone.

Die den Amidoderivaten des Xanthons entsprechenden Hydroxylverbindungen verhalten sich zu diesen wie die Aurine zu den Fuchsinen, oder genauer wie die Aurine des Malachitgrün-Typus zum Malachitgrün. Gemischte Derivate, z. B. dem Patentblau entsprechend, sind auch bekannt, sie haben aber wegen der großen Alkaliempfindlichkeit keinerlei färberische Bedeutung erlangt, so daß wir sie hier nur erwähnen können.

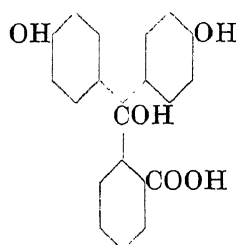
Die veresterten Produkte sind etwas wichtiger, vgl. Rhodin 12 G M, S. 281. Man nennt sie, wie schon erwähnt, Rhodole, sie sind u. a. von *Nölting* und *Dziewónsky*, Ber. 38, 35, 16, 4023 (1905) und *Hewitt* S. 344 besprochen worden.

Das vollkommen hydroxylierte Produkt, das dem einfachsten Rhodamin, der sogenannten Rhodaminbase entspricht, entsteht aus Resorcin und Phthalsäureanhydrid, so daß wir folgende Reihe erhalten:

Rhodaminbase	Rhodol	Fluoresceïn
NH_2 — O — NH; COH; COOH	NH_2 — O — OH; COH; COOH	HO — O — OH; COH; COOH
Ber. 32, 2122 (1899); D.R.P. 44002 (B.) II. 68	D.R.P. 54085 (By.) II. 84; D.R.P. 108419 (Cass.) V. 230; 65195 (M.) III. 173 (u. loc. cit. Rhodin 12 GF. (M).	*A. v. Baeyer*: Ann. 183, 1; Ber. 4, 555 u. 662 (1871). λ in H_2O = **493,5**; 460,0 λ in KOH = **493,5**; 460,0

Diese Verbindungen sind, so wie sie hier stehen, unbekannt, da sich aus den freien Säuren Wasser abspaltet und das γ-Lakton entsteht. Sie sind aber der Übersichtlichkeit wegen dennoch so notiert worden,

[1]) D.R.P. 90487 (Gy.) IV. 258; vgl. Ber. 22, 3001 (1889). [2]) Ber. 22, 3001 (1889).

ebenso wie die Triphenylmethanfarben als Carbinole geschrieben wurden. Die Rhodamine sind, wie wir gesehen haben, basisch, trotz der Carboxylgruppe. Die freien Basen sind nicht so intensiv gefärbt wie die Halogensalze, obschon sie nicht ganz farblos sind. Die Rhodine sind amphoter und gegen Alkali, wie gesagt, sehr empfindlich, während die Rhodamine erst mit starker Natronlauge ihre Farbe verändern, eine Eigenschaft, die sie dem Färber wertvoll macht und die vermutlich der Aufspaltung des Laktonringes zugeschrieben werden muß[1]).

Der einfachste Vertreter dieser Klasse von Farbstoffen entsteht aus Phthalsäureanhydrid und Phenol; er enthält aber keine Sauerstoffbrücke, sondern ist ein dem Malachitgrün entsprechendes Aurin.

OH, OH, COH, COOH

$\lambda = 555,0$ sehr scharf in NaOH.

In Wasser schwer löslich; leicht in Alkohol.

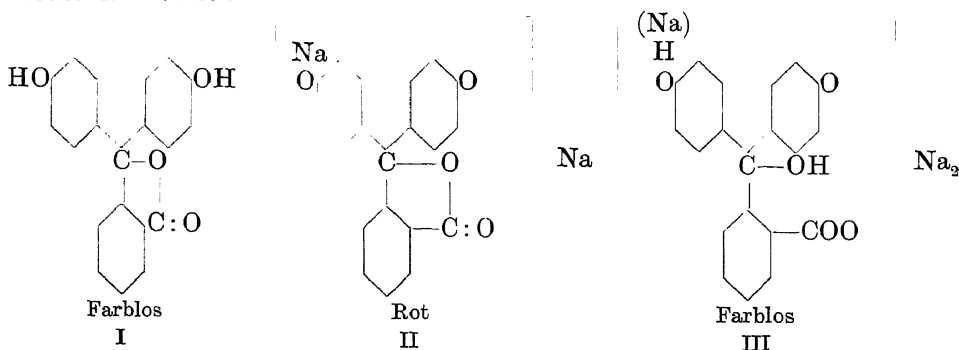
Phenolphthaleïn farblos, mit Alkalien rot

Das Phthaleïn des Phenols, einfach Phenolphthaleïn genannt, entsteht aus Phthalsäureanhydrid und Phenol durch Wasserentzug. Als Kondensationsmittel verwendet man Zinkchlorid oder konzentrierte Schwefelsäure[2]).

Das freie Phthaleïn des Phenols ist vollkommen farblos, wogegen seine Hydroxyl-Alkalisalze schön rot gefärbt sind. Setzt man zu der wässerigen Lösung des roten Alkalisalzes überschüssige Lauge, dann bildet sich unter Aufspaltung des Laktonringes das Alkalisalz der Carbonsäure, welches wieder farblos ist.

HO, OH, C—O, C:O — Farblos I

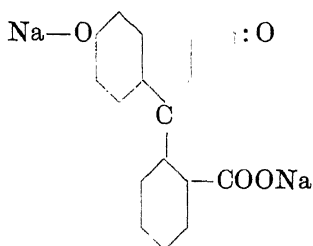
Na O, O, C—O, C:O, Na — Rot II

(Na) H O, O, C—OH, COO, Na_2 — Farblos III

Es ist klar, daß man diese Verbindungen, wie die Fuchsine, chinoid schreiben kann, wobei die Formel II sich wie folgt darstellt:

---

[1]) *A. v. Baeyer*: Ann. **372**, 111 (1910) u. Zeitschr. Farbenindustr. **6**, 201 (1907).

[2]) *A. v. Baeyer*: Ann. **202**, 68; siehe auch unter Phthaleïne in *Baeyers* gesammelten Werken **1**, 533 ff. Ferner *Frdl.* XIV. 719 *Monsanto Chemical Works* mit Benzolsulfosäure.

Na—O ... :O
C
—COONa

λ in NaOH = 555,0 sehr scharf.

Ber. 26, 26, 172 (1893); Chem.-Ztg. 16, 1956 (1892); Trans. Chem. Soc. 85, 398 (1904).

Die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim Aurin und die Meinungen über die Strukturformeln sind noch heute unabgeklärt.

Die Empfindlichkeit des Phenolphthaleïns gegen Alkalien einerseits und gegen Säuren andererseits macht es zu einem ausgezeichneten Indikator für starke Alkalien, nicht dagegen für schwache Basen wie Ammoniak. Durch schwache Säuren schon werden die roten Lösungen entfärbt (Kohlensäure), so daß es z. B. nötig ist, zur Titration eine kohlensäurefreie Natronlauge zu verwenden.

Die große Empfindlichkeit des Phenolphthaleïns gegen Wasserstoffionen macht es zu einem sehr wertvollen Indikator bei bakteriologischen Untersuchungen, besonders in der Form seiner Sulfosäure. Die Arbeiten von *W. T. Clark* haben gezeigt, daß sich neben dem Sulfophenolphthaleïn noch eine ganze Anzahl von Phthaleïnen ausgezeichnet zur quantitativen Bestimmung der sogenannten p_H-Werte eignen [1]).

Clark hat zusammen mit *Lubs* eine Tabelle aufgestellt, in welcher die Verwendbarkeit wie folgt angegeben ist:

Clark und *Lubs'* Indikatoren.

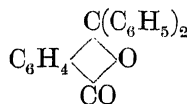
Chemischer Name	Gewöhnliche Bezeichnung	Konzentration (Proz.)	Farbumschlag	p_H-Bereich
1. Thymolsulfophthaleïn (saure Phase)	Thymolblau	0,04	Rot-gelb	1,2—2,8
2. Tetrabromphenolsulfophthaleïn	Bromphenolblau	0,04	Gelb-blau	3,0—4,6
3. Orthocarboxybenzolazodimethylanilïn	Methylrot	0,02	Rot-gelb	4,4—6,0
4. Dibromorthokresolsulfophthaleïn	Bromkresolpurpur	0,04	Gelb-purpur	5,2—6,8
5. Dibromthymolsulfophthaleïn	Bromthymolblau	0,04	Gelb-blau	6,0—7,6
6. Phenolsulfophthaleïn	Phenolrot	0,02	Gelb-rot	6,8—8,4
7. Orthokresolsulfophthaleïn	Kresolrot	0,02	Gelb-rot	7,2—8,8
8. Thymolsulfophthalein (alkalische Phase)	Thymolblau	0,04	Gelb-blau	8,0—9,6
9. Orthokresolphthaleïn	Kresolphthaleïn	0,02	Farblos-rot	8,2—9,8

aus *Clark*, S. 480. Siehe auch *Oscar Acklin*: Zentralbl. f. Bakteriol., Parasitenk. u. Infektionskrankh., 91, H. 7/8, S. 539 bis 552. 1924.

[1]) *Clark, W. T.*: The Determination of Hydrogen Ions, Baltimore, 2nd Edition (*Williams & Wilkins*) 1922, 480 S.

Mit Ausnahme des Methylrot Nr. 3 sind alle Farbstoffe, welche für die Untersuchung der Acidität von Bakterien-Nährböden verwendet werden, einfache homologe Phenolphthaleïne resp. deren Brom- oder Sulfoderivate. Das Methylrot ist das ortho-Carboxy-Methylorange resp. die dem sulfurierten Farbstoffe entsprechende Carbonsäure, erhalten aus Anthranilsäure und Dimethylanilin.

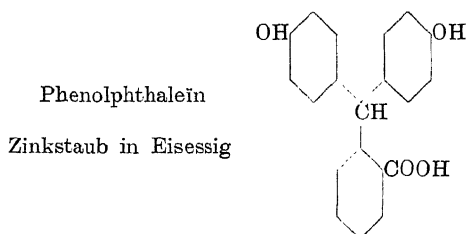
Es sei noch erwähnt, daß die Muttersubstanz des Phthaleïns (das Diphenylphthalid oder Phthalophenon) zuerst von *Friedel* und *Crafts* aus Benzol und Phthalsäurechlorid nach der allgemeinen Ketonsynthese erhalten und von *Baeyer* als solches identifiziert wurde [1]:

$$C_6H_4\langle C(C_6H_5)_2, O, CO \rangle$$

Mit Phosphorpentachlorid erhält man aus dem Phenolphthaleïn das unhydroxylierte Chlorderivat, das gegen Alkalien wenig reaktionsfähig ist und erst durch alkoholische Kalilauge zur Oxycarbonsäure aufgespalten wird.

Schmilzt man das Phenolphthaleïn mit Ätzalkali, so zerfällt es recht glatt in Benzoesäure und Dioxybenzophenon (Smp. 206°) [2]. Reduktionsmittel verwandeln das Phenolphthaleïn in den Leukokörper, entsprechend den Leukokörpern der Triphenylmethanderivate. *Baeyer* nennt derartige Leukoverbindungen Phthaline:

Phenolphthaleïn

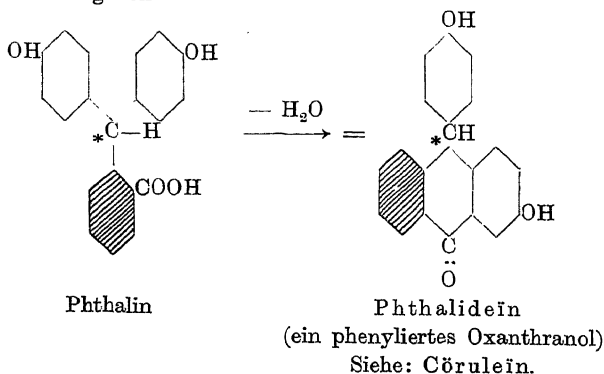
Zinkstaub in Eisessig

OH OH CH COOH

Phthalin, Smp. 225° (loc. cit. S. 86).

Das Phthalin, das Leukoaurin und das Leukorosanilin geben bei der Kalischmelze alle drei das identische 4.4'-Dioxybenzophenon (Smp. 206°, loc. cit.), so daß sie sicher analog zusammengesetzt sein müssen. Wichtig vom theoretischen und auch vom praktischen Standpunkte aus ist die Umwandlung des Phthalins durch konzentrierte Schwefelsäure in ein echtes Anthrachinonderivat. Diese Reaktion kann in besonderen Fällen wertvolle Farbstoffe geben:

OH OH *C—H COOH — H_2O → = OH *CH OH C O

Phthalin

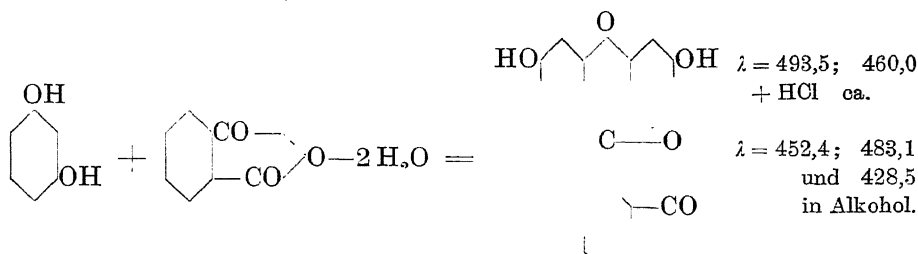
Phthalideïn (ein phenyliertes Oxanthranol) Siehe: Cöruleïn.

[1] Ann. 202, 36ff. (1880); Gesammelte Werke Bd. I, S. 715; C. rend. 1877 und Ann. phys. Chem. VI. 1, 523 (1884) (erste publizierte Notiz 1877). [2] Ann. 202, 127.

Während nun, wie wir bei den Anthrachinonderivaten sehen werden, das Hydrochinon mit Phthalsäureanhydrid und Schwefelsäure Chinizarin gibt, das Brenzcatechin unter den gleichen Bedingungen Alizarin und Hystazarin, so entsteht nun aus dem meta-Dioxybenzol und Phthalsäureanhydrid durch Wasserentzug kein Anthrachinonderivat, sondern, wie bei den Rhodaminen, ein Xanthonfarbstoff:

$$C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>O - 2\,H_2O =$$

Fluoresceïn, Uranin usw.

$\lambda = 493{,}5;\ 460{,}0$ + HCl ca.

$\lambda = 452{,}4;\ 483{,}1$ und $428{,}5$ in Alkohol.

Gelbbraunes Pulver: Lösung in H_2O gelb; mit intensiver gelbgrüner Fluorescenz; NaOH: dunkler; H_2SO_4: gelb; schwache Fluorescenz. In Alkohol leicht löslich.

Die Kondensation verläuft bei 180—200° ohne ein Kondensationsmittel quantitativ, und es ist hier nicht nötig, wie bei den Rhodaminen ein zweites Molekül Phthalsäureanhydrid im Überschuß zu verwenden, da sich natürlich kein phthalsaures Salz dieses „Aurins" bilden kann. Das Fluoresceïn ist ein gelbes bis orangerotes amorphes Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist. Alkalien lösen den Farbstoff mit rotgelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz, die in enormen Verdünnungen sichtbar ist (1 Teil in 40 Millionen Teilen). Man hat daher das Fluoresceïn oft schon zum Erkennen unterirdischer Wasserläufe gebraucht und verwendet es auch zum Färben von Flüssigkeiten, z. B. in physikalischen Apparaten, um Wassersäulen sichtbar zu machen.

Fluoresceïn färbt ein schwaches Gelb, das vielleicht einmal für Seide verwendet wurde, heute aber vollkommen durch andere, bessere und ausgiebigere Produkte verdrängt ist (Azogelb usw.).

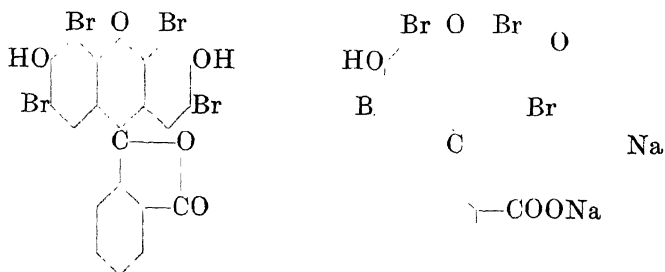
Schon *Adolf v. Baeyer* hat das Fluoresceïn genau untersucht und viele Derivate hergestellt, wie das Acetyl-Benzoyl und das Benzyl-Fluoresceïn [1]). *H. Caro* hat (1871) aus einem von *Baeyer* erhaltenen Fluoresceïnpräparat das Tetrabromfluoresceïn erstmals dargestellt und damit den ersten Vertreter dieser interessanten Körperklasse der Technik zugänglich gemacht.

Die Einführung der Halogenderivate des Fluoresceïns bedeutet einen wichtigen Abschnitt in der Technik der künstlichen organischen Farbstoffe, da hier wieder neue und anfänglich außerordentlich teure Ausgangsmaterialien hergestellt wurden. Nicht nur die Phthalsäure, sondern vor allem das Resorcin war nicht leicht zugänglich, und es brauchte manches Jahr, bis man ein tadelloses Produkt in großen Mengen herstellen konnte [2]).

[1]) Ber. 9, 1837 (1876). [2]) 1 kg Eosin kostete anfänglich nach *Georgievics* 1000 Fr.

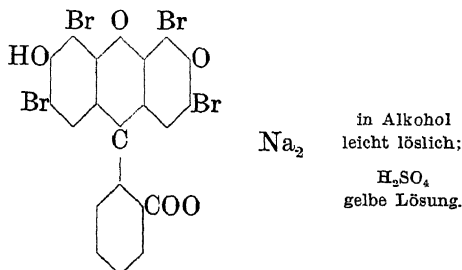
Man destilliert das Resorcin heute allgemein im Vakuum, nachdem man es aus der lackmussauren Schmelze mit Äther im Extraktionsapparate gewonnen hat. Es kommt vollkommen rein in den Handel. Im Gegensatz zum Phenol kostet es ziemlich viel. Man bezahlte 1913 ca. 4 Fr. pro Kilo gegen 1 Fr. für reines Phenol. Dies hat zwei Gründe. Erstens braucht man zur Darstellung des Resorcins bedeutend mehr rauchende Schwefelsäure und Ätznatron, und dann muß man das Resorcin, wie erwähnt, extrahieren, während das Phenol mit Wasserdampf im Gegenstromprinzip herausdestilliert wird. Auch ist die Ausbeute lange nicht so gut. Bei Phenol rund 85 % der Theorie, beim Resorcin ungefähr 60 %.

Das Fluoresceïn wird in alkoholischer Suspension durch Brom glatt tetrabromiert[1]), wobei das leichtlösliche Dibromfluoresceïn als Zwischenstufe entsteht. Aus diesem Grunde ist es nicht nötig, das Fluoresceïn ganz in Alkohol aufzulösen. Früher, als das Brom teuer war, hat man die bei der Bromierung freiwerdende Bromwasserstoffsäure unmittelbar während der Operation mit Kalium oder Natriumchlorat zu Brom oxydiert[2]). Der Verbrauch war demgemäß nur die Hälfte der theoretisch berechneten Menge, also 2 Mol. Dagegen enstanden bei dieser Arbeitsweise ziemlich viele Nebenprodukte, die man, als sie sich anhäuften, in Mischung mit Säureorange als Scharlach für Wolle verkaufte[3]).

Das Tetrabrom-Fluoresceïn heißt Eosin G (Eos = Morgenröte), ($\lambda = 516{,}3$; $483{,}5$), es färbt auf Seide und Wolle ein gelbstichiges sehr reines Rot, das bei glänzenden Fasern stark gelb fluoresciert. Auch die Lösungen zeigen die schöne, intensive Fluorescenz. Die Färbungen sind sehr lichtunecht und auf Baumwolle läßt sich das Eosin nicht gut fixieren, es sei denn als Bleisalz, das giftig ist. Der Farbstoff kommt als Natronsalz oder auch als Bleisalz in den Handel. Ersteres stellt man in der Weise her, daß man die unlösliche freie Eosinsäure

Eosin[4]) (*Caro* 1874) chinoide Schreibweise Eosin-Natrium, $\lambda = 516{,}3$; $483{,}5$.

oder *Werner*sche Schreibweise

Br O Br
HO O
Br Br
C Na$_2$
COO

in Alkohol leicht löslich; H_2SO_4 gelbe Lösung.

[1]) *Baeyer*: Ann. **183**, 30 (1876).
[2]) Monit. sci. **20**, 1170 (1878).
[3]) Freundl. Mitteilung von Dr. *Robert Gnehm*.
[4]) Literatur siehe *Schultz* unter Eosin G; extra usw. Nr. 587, V. Aufl.

in wenig Wasser anrührt, mit ganz wenig Ammoniak versetzt und darauf so lange Natronlauge zugibt, bis Ammoniakgeruch auftritt. Die konzentrierte Lösung wird darauf zur Trockene verdampft. Das Ammonsalz wurde gewonnen, indem man die Säure in Kammern auf Blechen in dünner Lage ausbreitete, dann mit Ammoniakdämpfen behandelte, die man einfach durch Hineinstellen von mit konzentriertem Ammoniak gefüllten Gefäßen erzeugte. Das Natronsalz und das Ammonsalz sind dunkelrot mit Bronzeglanz und sehr leicht löslich.

Das Eosin wird a. a. O. als im Vergleich zum Rhodamin 10 mal schwächer bezeichnet, was ungenau ist. Herr Dr. *E. Kern* hatte die Freundlichkeit, Vergleichsfärbungen von Rhodamin B konz. und Eosin konz. auszuführen, und es ergab sich folgendes.

1. Auf Seide: Eosin zieht auf unbeschwerte, abgekochte Seide bei einem Flottenverhältnis 1 : 50 aus essigsaurem Bade vollkommen aus bei 1 %iger Färbung. Die Färbung gegen Rhodamin B konz. oder G konz. ist rund 50 % schwächer, d. h. Eosin = ungefähr 1 : 2 gegen Rhodamin G oder 3 G, 1 % Eosin = 0,5 % Rhodamin, Nuance Spur trüber. Fuchsin im Vergleich stumpf und viel violetter. Rhodamin 6 G zieht schlecht.

2. Auf Zinnphosphat beschwerte Seide: Eosin zieht sehr schlecht, eine 2 %ige Färbung ist gleichstark wie 0,4 % Rhodamin B, der Nachzug sehr stark (ca. 1 %), Rhodamin S ist ungefähr wie Eosin, und auch Rhodamin 6 G, das allerdings wegen der gelben Nuance und starken Fluorescenz nicht gut verglichen werden kann. 0,2 % Fuchsin ist prachtvoll, über doppelt so stark, also wie 0,4 % Rhodamin oder 2 % Eosin.

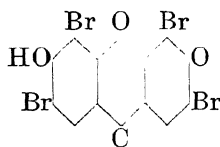
3. Auf Wolle: Rhodamin B zieht sehr schlecht auf Wolle.

0,5 % Eosin = 0,5 % Rhodamin und eine Spur trüber.

1 % Eosin (völlig ausgezogen) viel stärker als 1 % Rhodamin B, das ca. 40 % schwächer erscheint.

Ergebnis: Eosin und Rhodamin können eigentlich nicht verglichen werden. Das Eosin ist ein Wollfarbstoff, das Rhodamin ein Seiden- oder Baumwolldruckfarbstoff.

Durch Alkylierung der Carboxylgruppe bekommt man gleich, wie bei den Rhodaminen, die Alkylester der Eosine, die sich ebenfalls durch eine blauere Nuance auszeichnen und auch leichter alkohollöslich sind.

Br O Br
HO O
Br Br
C K
—$COOCH_3$ resp. C_2H_5

CH_3 = Eosin spritlöslich
(*Caro* 1874)
C_2H_5 = Eosin S
(λ = 523,1 : 487,0)

Ann. 183, 53 (1876)

Blaurote Blättchen oder Pulver: in H_2O schwer löslich; in Alkohol leicht löslich mit braungelber Fluorescenz; H_2SO_4: gelb; beim Erwärmen entweicht Brom.

Der Methylester ist etwas blauer als der Äthylester, eine sehr überraschende Tatsache, die nicht erklärlich ist, weil hier, wenigstens scheinbar, die Alkylgruppe keinerlei „auxochrome“ Funktion hat, im Gegensatz z. B. zum Malachitgrün und Brillantgrün.

Beide Alkyleosine werden als Stanniolfarbe (Weinflaschenkapseln, Konfektstanniol usw.) in kleineren Mengen verwendet, als Wollfarbstoffe haben sie heute kaum noch Bedeutung.

Die Eosine erweckten bei ihrem Erscheinen das größte Aufsehen, und es war besonders der unermüdlichen Arbeit *H. Caros* zu verdanken, daß die rein wissenschaftlichen Arbeiten *A. v. Baeyers* so raschen technischen Erfolg zeitigten. In der Folge wurden eine größere Zahl neuer, analog zusammengesetzter Farben bekannt, die sich alle vom Eosin ableiten. Das Fluoresceïn läßt sich überraschend leicht substituieren. Es gelingt z. B. spielend die Nitrogruppe in schwefelsaurer Lösung einzuführen und so aus dem 4.5-Dibromfluoresceïn ein Dinitro-Dibrom-Fluoresceïn zu erzeugen, das unter dem Namen Eosin BN ($\lambda = 519{,}9$; $485{,}7$) im Handel ist[1]. Es ist etwas lichtechter und waschechter als die unnitrierten Eosine. Die sonstigen Eigenschaften wie beim Eosin G (s. o.).

Emilio Nölting stellte dann das Dijodfluoresceïn dar, welches bedeutend gelber als Eosin färbt (Eosin extra gelblich), Erythrosin, Jodeosin usw. ($\lambda = 479{,}5$; $512{,}5$). Gelbbraunes Pulver.

Das Tetrajodfluoresceïn dagegen färbt viel blauer, Erythrosin extra bläulich[2] ($\lambda = 526{,}0$; $490{,}5$)[3]. Diese Farbstoffe sind ebenso unecht wie die Chlorderivate und werden heute nur in der Photographie verwendet.

Wenn man bei der Darstellung des Fluoresceïns von der Halogen-Phthalsäure ausgeht, die man leicht durch direkte Chlorierung des Phthalsäureanhydrides in konzentrierter Schwefelsäure unter Mitwirkung von Jod erhält[4][5], dann entstehen, je nach der Anzahl der Chloratome, im Phthalsäurerest immer blauere Farbtöne.

Es seien erwähnt das Phloxin ($\lambda = 535{,}7$; $495{,}1$) (*Nölting* 1875), d. i. 3.6-Dichlor[5]-(Phth-)tetrabromfluoresceïn[6], dessen Methylester, das Cyanosin ($\lambda = 536{,}6$; $498{,}8$), das entsprechende Tetrajodderivat[6], heißt Rose bengale ($\lambda = 544{,}7$; $505{,}6$).

Die Derivate aus der Tetrachlorphthalsäure[4] (Smp. 245°) sind noch blaustichiger und kommen unter dem Namen Eosin 10 B ($\lambda = 539{,}5$; $500{,}6$) (Tetrachlor-(Phth-)tetrabrom) und Rose bengale B ($\lambda = 550{,}7$; $512{,}5$) (Tetrachlor-(Phth-)tetrajod) in den Handel. Sie wurden zuerst von *Robert Gnehm* (1882) hergestellt.

Das blaueste Produkt ist der Alkylester des letztgenannten Tetrachlortetrajodeosins, das Cyanosin B (*Gnehm*). Die Eigenschaften sind alle ähnlich dem Eosin G.

Alle diese Phthaleïne spielten zu Beginn der 80er Jahre eine sehr große Rolle, da die Biebricher Scharlache noch sehr teuer waren und es

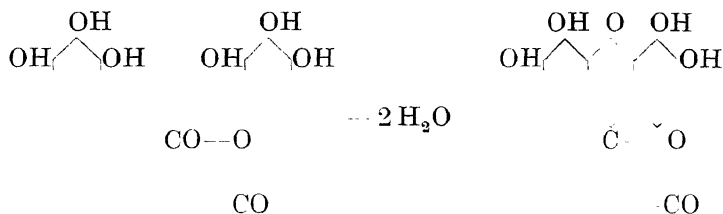
[1]) *Baeyer*: Ann. **183**, 61 (1876). [2]) Monit. sci. **20**, 1171 (1878).
[3]) Braunes Pulver; ähnlich Eosin G.
[4]) Ann. **238**, 318. D.R.P. 50177 (*Juvalta*) II. 93. Vgl. D.R.P. 32564 (*Ciba*) I. 318.
[5]) Ann. **160**, 64; Ber. **42**, 3539 (1909), Smp. 187°. [6]) Ann. **238**, 358 (1887).

nicht möglich war, mit andern Farbstoffen so reine Töne zu erzeugen. Sie wurden dann von den viel echteren Disazofarben zurückgedrängt, und besonders die Rhodamine taten ihnen starken Abbruch, ebenso die Safranine. Heute sind die Eosine eine recht unbedeutende Gruppe geworden, die sich nur wegen der prächtigen stark fluorescierenden Färbungen noch immer für gewisse Zwecke erhalten haben. So färbt man wollenes Strumpfgarn noch oft mit Rose bengale, weil in Italien und im Balkan diese leuchtende Nuance sehr beliebt ist. Auch für Stanniolfarben und Papier wird Eosin noch ziemlich viel gebraucht. Unentbehrlich sind sie noch heute zur Sensibilisierung der photographischen Emulsion, wo sie in ziemlichen Mengen neben den iso-Cyaninen (s. d.) Verwendung finden, so besonders die Erythrosine, die z. B. in den Chromo-Isolarplatten der *A. G. F. A.* spektroskopisch sofort erkennbar sind.

Das wichtigste Phthaleïn der ganzen Gruppe ist das Dioxyfluoresceïn, das Galleïn. Es entsteht genau gleich wie das Fluoresceïn aus einem Polyoxybenzol, nämlich dem Pyrogallol und dem Phthalsäureanhydrid.

OH OH OH O OH
OH OH OH OH OH OH

CO—O — $2\,H_2O$ C O

CO CO

Galleïn (*A. v. Baeyer* 1871) (λ = 541,5; 497,0)

In Wasser schwer löslich, rot; in NaOH: blau; in H_2SO_4: rotgelb; in Alkohol: heiß rotbraun.

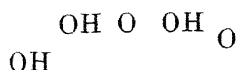
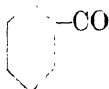
Ber. 4, 457, 663 (1871); 14, 1326 (1881).

Man erhitzt zur Darstellung des Galleïns ein Molekül Phthalsäureanhydrid mit zwei Molekülen reinem Pyrogallol, ohne Verwendung eines Kondensationsmittels (eventuell Chlorzink) vorsichtig auf 180—200° (Ölbad!).

Die Kondensation läßt sich auch erreichen, wenn man an Stelle von Pyrogallol die Gallussäure verwendet und statt Phthalsäure die Halogenphthalsäuren. Umgehungspatente: D.R.P. 30648 (*Gürke*) I. 319; D.R.P. 32830 (*Gürke*) I. 320.

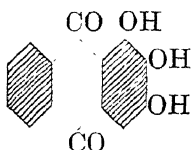
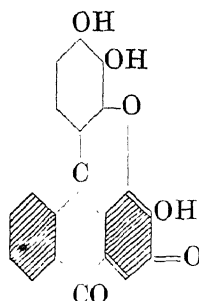
Der Farbstoff wird in Soda gelöst und wieder gefällt. Er kommt als violette Paste in den Handel. Das Galleïn färbt ein unscheinbares Weinrot, dagegen auf Chromsud ein Violett von bemerkenswerter Reinheit. Die Hauptverwendung findet das Galleïn in der Echtwollfärberei, wo es auf Indigogrund auf Fluorchromsud gefärbt wird. Es zeigt sich, daß die Fluorchromfärbung bedeutend schöner und auch echter ist. Besonders in England wird enorm viel Galleïn in dieser Weise verbraucht. Es heißt wegen seiner guten Echtheit auch Alizarinviolett, Anthracenviolett, ohne diese Produkte aber zu erreichen. Lichtechtheit: 2—3.

Das Galleïn wird durch Wasserentzug mittels konzentrierter Schwefelsäure bei 200° in ein inneres Anhydrid umgewandelt, das Cöruleïn:

OH O OH O
OH
C
—CO

Cöruleïn A (*A. v. Baeyer* 1871)
Ber. 4. 556, 663 (1871).

Mit Zn-Staub + Alkali entsteht eine Leukoverbindung, die sich reoxydiert.
Mit Zn-Staub destilliert Phenylanthracen: s. Zentralblatt (1901) 778.

Schwarzes Pulver oder Teig; in Wasser unlöslich;
Marke S in der Hitze schmutziggrün;
HCl: SO_2! H_2SO_4: braun: NaOH: olivegrün.

Das Cöruleïn ist ein richtiges Derivat des Anthracens oder des Anthraoxyphthaleïns und steht in naher Beziehung zum Anthracenbraun, da es wie dieses ein 1.2.3-Trioxyanthrachinonabkömmling ist:

Anthracenbraun Cöruleïn A

Das Cöruleïn A färbt mit Chrom- oder Nickelbeize ein ziemlich lebhaftes, sehr gut waschechtes Olivegrün, das eine gute Lichtechtheit (2) zeigt. Es ist ein Konkurrent des Alizaringrün, und wird noch heute im Kattundruck sehr viel verwendet. Seine Bisulfitverbindung Cöruleïn S[1] ($\lambda = 603{,}0$), wie jene des Alizaringrün und -blau eignet sich besonders für die Druckerei.

Ähnliche Farbstoffe, d. h. Anthraoxyphthaleïne, werden erhalten aus halogenierten Fluoresceïnen durch Wasserentzug mit Monohydrat oder Oleum mit oder ohne Zusatz von Borsäure, Phosphorsäure usw.[2] Sie sind technisch nicht wichtig[3].

[1] E.P. 3850 (1881).

[2] D.R.P. 86225 (M.) IV. 225; D.R.P. 97640 (M.) V. 217; vgl. Ann. 183, 59 (1876).

[3] Das Cöruleïn B (Teig) [M] entsteht analog aus Fluoresceïn. λ in Alkohol 582,0 und 540,5. Mit NaOH grünblau. Es hat wegen der blauen Nuance geringe Bedeutung.

Triphenylmethanfarbstoffe. D.R.P.-Register.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
2096	B.	Sulfuration v. Rosanilin u. Methylviolett m. Oleum	I. 108	1877
4322	Agfa	Farbstoffe der Malachitgrünreihe mit $C_6H_5CCl_3$	I. 40	1878
4988	Agfa	Farbstoffe der Malachitgrünreihe m. $C_6Cl_2H_3CCl_3$	I. 41	1878
6714	Agfa	Sulfuration von Malachitgrün	I. 117	1878
8764	Jacobsen	Sulfuration v. Rosanilin mit Chlorsulfonsäure	I. 110	1879
10410	Ciba	Sulfuration v. Leukomalachitgrün	I. 118	1879
16707	O. Fischer	Malachitgrüne aus Nitrobenzaldehyd	I. 55	1881
16750	O. Fischer	p-Fuchsin aus p-Nitrobenzaldehyd	I. 57	1881
16766	O. Fischer	p-Fuchsin aus p-Nitrobenzaldehyd	I. 54	1880
18959	Agfa	Farbstoffe der Malachitgrünreihe mit $C_6H_5CCl_3$ und Sulfuration derselben	I. 41	1881
23775	Agfa	Malachitgrünkondensation m. $NaHSO_4$ od. H_2SO_4	I. 43	1882
25827	O. Fischer	Malachitgrün aus Trichlorbenzaldehyd	I. 42	1883
26016	B.	Methylviolett aus tert. Aminen, $COCl_2$ u. $AlCl_3$	I. 78	1883
27032	B.	Krystallviolett aus Tetraalkyldiamidobenzhydrol und aromat. Basen	I. 75	1883
27789	B.	Kondensation v. Michlers Keton mit tert. aromat. Aminen und $POCl_3$	I. 80	1883
29060	B.	Auramin aus Michlers Keton, NH_4Cl u. $ZnCl_2$	I. 99	1884
29943	B.	Methylviolette aus tert. Basen, $ZnCl_2$, $COCl_2$ u. $POCl_3$	I. 79	1884
29962	B.	Kond. m. Chlorameisensäureestern, D.R.P. 27789	I. 86	1884
29964	Ch. Fabr. Mannheim	Krystallviolett, Kond. m. Arylformiaten u. $AlCl_3$	I. 70	1884
30648	Gürke	Gallein aus Phthalsäure u. Gallussäure	I. 319	1884
31321	Ewer	Kond. v. Tetraalkyldiamidobenzophenonchlorid m. Phenolen u. Naphtholen u. $ZnCl_2$ u. Sulfurat.	I. 90	1884
32564	Ciba	Tetrachlorphthalsäure aus Phthalsäure SO_2Cl_2 und Cl_2	I. 318	1885
32830	Gürke	Galleïn und Cöruleïn aus Chlorphthalsäure und Gallussäure	I. 320	1885
34463	M.	Triphenylmethanfarbstoffe aus p-Dimethylamidobenzoylchlorid u. tert. aromat. Aminen	I. 88	1884
37730	Kern	Alkylierte Diamidothiobenzophenone mit $CSCl_2$	I. 94	1886
38433	B.	Auramin aus Michlers Keton, CH_3CONH_2 u. $ZnCl_2$	I. 102	1886
39074	B.	Derivate des Thiobenzophenons aus Michlers Keton	I. 97	1886
40374	B.	Thio-Michlers-Keton aus d. Ketochlorid	I. 97	1886
41751	M.	Darst. v. substituierten Diamidobenzophenonen	I. 44	1887
44002	B.	Darst. v. Rhodamin mit m-Amidophenolen	II. 68	1887
44077	M.	Auramin (Höchster Verfahren)	II. 23	1887
44792	Ciba	Darst. v. Amidophenolen	II. 11	1888
45263	B.	Chlorierte und arylierte Rhodamine	II. 72	1888
46354	B.	Arylierte Rhodamine	II. 74	1888
46384	M.	Patentblau, m-Oxybenzaldehyd	II. 31	1888
46807	B.	Sulfuration v. arylierten Rhodaminen	II. 75	1888
46869	B.	m-Oxydiphenylamine aus m-Amidophenol	II. 12	1888
47451	B.	Arylierte Rhodamine	II. 75	1888

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
48151	B.	Monoalkyl-m-Amidophenol aus Metanilsäure	II. 13	1889
48367	M.	Rhodamine aus Fluoresceïnchlorid	II. 79	1888
48523	M.	Patentblau, Sulfuration d. m-Amidoleukobase	II. 39	1888
48731	B.	Sym. Dialkylrhodamine	II. 77	1889
49057	M.	Fluoresceïnchlorid u. Rhodamine daraus	II. 79	1888
49060	L.	m-Amidophenol u. Derivate aus Resorcin	II. 14	1888
49970	Gy.	Aurintricarbonsäure (Chromviolett)	II. 50	1889
50177	v. Juvalta	Tetrahalogenphthalsäure	II. 93	1889
50286	M.	Patentblau, Kond. m. Äthylbenzylanilin	II. 37	1889
50293	M.	Patentblau, alkyl. m-Amidoderivate u. Sulfurat.	II. 41	1889
50440	M.	Patentblau, Sulfuration u. Oxydation	II. 43	1889
50782	Agfa	Kond. v. Äthylbenzylanilinsulfosäuren mit Aldehyden, Säuregrün, Säureviolett	II. 47	1889
51983	By.	Rhodamin S	II. 86	1888
53300	M.	Arylierte Rhodamine aus Fluoresceïnchlorid	II. 81	1889
53614	Feer	Auramin n. Sandmeyer	II. 60	1889
53937	M.	Darst. v. Diamidodiphenylmethanen	II. 53	1889
54085	By.	Dioxybenzoylbenzoesäure u. Rhodole	II. 84	1889
54190	By.	Pyronin mit Methylenchlorid	II. 61	1889
54684	B.	Rhodamine aus Dioxybenzoylbenzoesäure	II. 86	1890
54997	Ciba	Rhodamin S aus Resorcinsuccineïnen	II. 88	1890
55565	M.	Darst. v. Diphenylmethanderivaten	II. 54	1889
55621	M.	Patentblau, m-Chlorderivate u. Sulfuration	II. 44	1890
56293	Cass.	Rhodamine und Rhodole aus Fluoresceïn mit $NH(CH_3)_2$	II. 83	1890
56506	S. M. Col.	Rhodole aus Fluoresceïn mit NH_3	III. 172	1890
58483	By.	Kond. v. β-Naphthol- u. Sulfosäuren mit Benzhydrolen und Sulfuration (Wollgrün)	III. 120	1890
58955	L.	Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan	III. 92	1889
58969	By.	Kond. von α- oder β-Naphthalinsulfosäure mit Benzhydrolen	III. 124	1890
59003	L.	Pyronine durch Oxyd. v. Diphenylmethanderiv.	III. 94	1889
59775	M.	Neufuchsin	III. 113	1889
59811	Gy.	Säureviolette, Hydrolsynthese (Sandmeyer)	III. 115	1890
60961	M.	Patentblau, nachträgliche Oxydation	III. 152	1891
61146	M.	Parafuchsin, Neufuchsin	III. 112	1889
61478	M.	Patentblau, nachträgliche Oxydation	III. 153	1891
61690	Majert	Sulforhodamine aus Sulfophthalsäuren	III. 170	1890
61815	S. M. Col.	Kond. v. Dimethylanilin mit Formiaten	III. 101	1891
62339	Cass.	Säureviolette, direkte Oxydation (v. Weinberg)	III. 117	1890
62539	B.	Kond. v. Oxydiarylaminen m. Michlers Keton	III. 142	1891
63026	M.	Patentblau, m-Amidoderivat mit Dinitrochlorbenzol	III. 154	1891
63081	L.	Pyronine, Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan	III. 93	1890
63325	B.	Dialkylierung v. Rhodaminen	III. 175	1891
63743	By.	Nitromalachitgrün aus p-Nitrotoluol	III. 128	1891
65195	M.	Rhodole aus Rhodaminen	III. 173	1892
65282	L.	Akridinrot durch Oxydation v. Pyronin G.	III. 176	1892

D.G.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
65733	Cass.	Kond. v. Diphenylmethanderivaten mit Diphenylamin	III. 119	1890
65739	Gy.	Methylenrot, Thioxanthenderivat	III. 97	1892
66238	B.	Rhodamine, Veresterung mit Chloralkylen	III. 177	1891
66511	Heumann (B.)	Triphenylmethanfarbstoffe aus Aminen CCl_4 und $AlCl_3$	III. 102	1892
66791	M.	Patentblau, Sulfuration d. F. D.R.P. 63026 (M.)	III. 155	1892
67478	B.	Auramin G aus mono-Methyl-o-Toluidin	III. 90	1892
67844	M.	Arylierte Rhodamine (Höchster Verfahren)	III. 174	1891
68976	Heumann	Aurine aus Phenolen, CCl_4, $AlCl_3$, $ZnCl_2$	III. 103	1892
70537	M.	Patentblau, m-Cyanderivate	III. 162	1892
71156	M.	Patentblau, m-Oxyderivate u. Sulfuration	III. 159	1892
71370	Ciba	Kond. v. Dichlorbenzaldehyd m. 2-Monomethyl-o-Toluidin	III. 106	1892
71490	B.	Rhodamine, Veresterung mit Alkohol u. Säuren	III. 179	1892
72576	B.	Rhodamine, Veresterung mit Chloralkylen	III. 178	1892
72990	Ciba	Kond. v. Dichlorbenzaldehyd mit 1 Mol Dimethylanilin u. 1 Mol Monomethyl-o-Toluidin	III. 106	1892
73092	Gy.	Triphenyl-p-Rosanilintrisulfosäure, Helvetiablau	III. 115	1892
73303	M.	Patentblau, m-Tolyldiamidodiphenylcarbinol-derivate	III. 162	1893
73451	B.	Rhodamine, Veresterung d. Salze mit Alkohol u. Säuren	III. 182	1892
73573	B.	Sym. Dialkylrhodamine, Veresterung m. Alkohol u. Säure	III. 183	1892
73880	B.	Sym. Dialkylrhodamine, Veresterung mit Halogenalkylen	III. 184	1892
74014	M.	Patentblau, m-Oxyderivate u. Sulfuration	III. 160	1893
74196	Agfa	Kond. v. p-Amidodimethylanilin m. Resorcin	III. 38	1893
85931	Ciba	p-Dialkylamido-o-Oxybenzoyl-o-Benzoesäure	IV. 260	1894
86225	M.	Cöruleïne aus halogenierten Fluoresceïnen	IV. 235	1895
87068	Ciba	p-Dialkylamido-o-Oxybenzoyl-o-Benzoesäure	IV. 262	1895
87615	M.	Trennung v. o- u. p-Toluidin m. HCOH, Fuchsin	IV. 65	1895
87977	M.	Rhodamin 6 G, Sulfuration	IV. 248	1895
88085	Gy.	Säureviolette m. Dibenzylanilinmono- und disulfosäure	IV. 219	1895
88952	Gy.	o-Sulfobenzaldehyd aus o-Cl-Benzaldehyd	IV. 133	1896
89400	M.	Fluoresceïne, negativ substituiert mit NH_3	IV. 227	1896
90487	Gy.	Sulfobenzorhodamine	IV. 258	1896
94126	Gy.	Malachitgrüne aus o-Chlorbenzaldehyd	IV. 189	1896
95830	By.	Aromat. Sulfinsäuren aus Amiden	V. 43	1896
97106	By.	Ersatz d. Amidogruppe durch HSO_3-Gruppe in Triphenylmethanfarbstoffen	V. 200	1896
97286	By.	Neupatentblau, Kond. von Naphthylaminsulfos. mit Benzhydrolen, Ersatz v. NH_2 durch HSO_3	V. 202	1897
97640	M.	Cöruleïne aus halogenierten Fluoresceïnen	V. 217	1897
97934	Gy.	Oxynaphthaldehydmono- u. -disulfosäuren	V. 140	1897
98072	Gy.	Kond. v. Oxynaphthaldehydsäure mit Dialkylaminen (Wollgrün S)	V. 202	1897

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
98321	Gy.	Benzaldehyd-2.4-Disulfosäure aus 2.4-Dichlorbenzaldehyd	V. 207	1897
105862	Prud'homme	Fuchsinschweflige Säure + HCOH	V. 192	1897
106720	Ciba	Kond. v. Rhodolen mit HCOH	V. 231	1898
108129	M.	Kond. v. Naphthalin od. N-Sulfosäure mit Diphenylmethan, Oxydation u. Sulfuration	V. 196	1898
108419	Cass.	Rhodole	V. 230	1897
110086	M.	Naphthalingrün, aus Naphthalindisulfosäuren	V. 199	1898
111506	M.	Naphthalingrün, aus Chlornaphthalin u. Sulfurat.	V. 198	1899
115153	M.	o-Tolyldiphenylmethanfarbstoffe	VI. 256	1900
116057	M.	Rhodole, Veresterung u. Verätherung	VI. 271	1899
119061	M.	Rhodoläther, Veresterung	VI. 274	1899
119163	Levinstein	Benzaldehyd-o-Sulfosäure, Oxydation v. Stilben-o-Disulfosäure mit $KMnO_4$	VI. 130	1897
122289	Cass.	Kond. v. Dimethylamidobenzoylbenzoesäure m Methylresorcin	VI. 279	1900
132066	Ciba	Dimethylamidobenzoylbenzoesäure m. o-Amido-p-Kresol	VI. 282	1901
154528	S.	2.4-Benzaldehyddisulfosäure aus Toluoldisulfos.	VII. 108	1902
169929	Gy.	Naphthalingrün, aus Dimethylamidobenzaldehyd, Dimethylanilin u. Naphthalindisulfosäure	VIII. 195	1904
178769	Gy.	Kond. von Benzhydrolen mit m-Xylol, Rohxylol usw.	VIII. 198	1905
189838	Gy.	o-Benzaldehydsulfosäure m. 2 Mol o-Kresotins.	IX. 200	1906
198909	Gy.	o-Sulfobenzaldehyd mit 2 Mol o-Kresotinsäure	IX. 201	1907
199943	Gy.	2.6-Dichlor- oder Chlorsulfobenzaldehyd mit 2 Mol o-Kresotinsäure	IX. 204	1907
205758	M.	Benzaldehyddisulfosäure m. Alkylamidophenolen	IX. 216	1906
229466	M.	Benzaldehyddisulfosäure mit 2 Mol Alkylamidophenol	X. 244	1910
234027	M.	Kond. v. Oxydiphenylmethancarbonsäuren mit Naphthalin usw.	X. 231	1910
344900	Cass.	Kond. v. Di-(dichlormethyl-)chlorbenzolen mit aromat. Karbonsäuren	XIII. 342	1915
355115	Ciba	Phenyldinaphthylmethanfarbstoffe aus Benzotrichlorid und 1.2-Oxynaphthoesäure	XIV.	1921
356772	Ciba	Trinaphthylmethanfarbstoffe aus 1.2-Oxynaphthoesäure, CCl_4	XIV.	1920
		D.R.P.-Anmeldungen.		
F. 4809	M.	Patentblau, m-Chlorderivat aus Amidoprodukt	II. 44	1890
C. 3167	Cass.	entspricht D.R.P. 56293, siehe dieses	II. 83	1890
B. 16962	Ciba	Kond. d. Amidooxybenzoylbenzoesäure mit Amidophenolen	IV. 262	1894
B. 17374	Ciba	Kond. d. Amidooxybenzoylbenzoesäure mit Amidophenolen	IV. 263	1895
C. 8800	Cass.	entspricht D.R.P. 122289	VI. 279	1900
		Französische Patente.		
71970	Poirrier	Methylviol. aus Dimethylanilin, Phenol u. $CuSO_4$		1866

Achtes Kapitel.

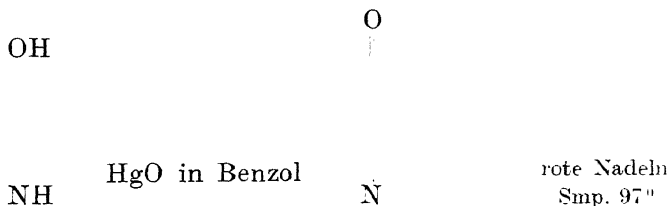
Chinonanile, Indophenole, Indoaniline und Indamine.

Chinonanile und Indophenole, sowie die ähnlich zusammengesetzten Indoaniline und Indamine bilden eine charakteristische Gruppe von Farbstoffen, welche als solche keinerlei technische Bedeutung haben. Vermöge ihrer großen Reaktionsfähigkeit sind sie aber wichtige Zwischenprodukte und Ausgangsmaterialien für verschiedene Farbstoffe, worunter besonders die Azine, Thiazine und Schwefelfarbstoffe genannt seien.

Alle die eben genannten Verbindungen können als Kondensationsprodukte von Chinonen mit Aminen betrachtet werden. Die Chinonanile sind nach dieser Auffassung entstanden durch Kondensation eines Amines mit einem Chinon, die Indophenole durch Zusammentritt eines Chinons mit einem p-Amidophenol, die Indoaniline aus einem Chinon und einem p-Diamin, und schließlich kann man sich die Indamine entstanden denken aus einem Chinonimid und einem p-Diamin. Diese Art der Herstellung ist nur im ersten Falle bei den Chinonanilen technisch, während die andern drei Verbindungen auf anderem Wege erhalten werden.

1. Chinonanile.

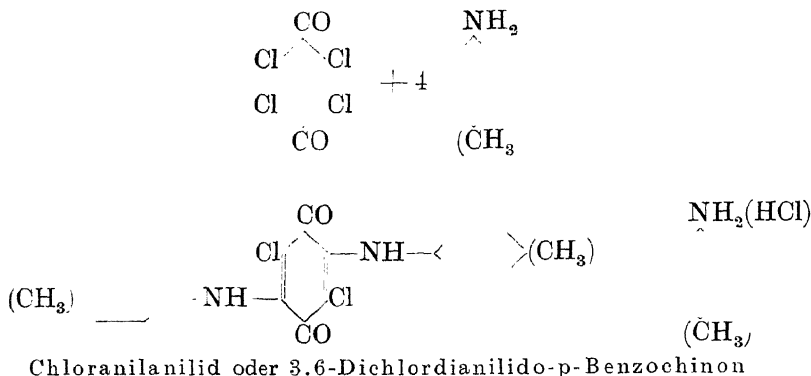
Das einfachste Chinonanil von der Zusammensetzung

OH — NH — HgO in Benzol → O — N — rote Nadeln Smp. 97°

4-Oxydiphenylamin

Ber. 21, Ref. 434 (1888).

ist seit langem bekannt, hat jedoch gar keine technische Bedeutung. Dagegen gibt es einige ähnlich zusammengesetzte Chinonverbindungen, welche allerdings als Anilidochinone betrachtet werden, nämlich die Kondensationsprodukte des Chloranils oder Tetrachlor-p-Benzochinons mit Anilin, p-Toluidin und anderen aromatischen Basen.

CO NH$_2$
Cl Cl
+ 4
Cl Cl
CO (CH$_3$

CO NH$_2$(HCl)
Cl —NH—< >(CH$_3$)
(CH$_3$) —NH— Cl
CO (CH$_3$)

Chloranilanilid oder 3.6-Dichlordianilido-p-Benzochinon
Smp. 285 bis 290°
gelbbr. metallgl. Blättchen, sublimiert
Beilstein III. (3. Aufl.) 343, A. 187 210, 306 114. *Schultz* und *Knapp*.

Man erhält diese Körper beim Mischen der alkoholischen Lösungen oder Suspensionen von einem Molekel Chinon und vier Molekeln Amin, wobei zwei Molekel Amin zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure dienen. Die Ausbeuten erreichen gegen 100% der Theorie.

Das Anilinderivat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, das p-Toluidinderivat mit rein blauer Farbe Es ist olivgrün, ebenfalls krystallisiert und schmilzt über 300°. Auch das Benzamid läßt sich mit Chloranil leicht kondensieren, wobei Kupferpulver als Katalysator und Nitrobenzol als Lösungsmittel verwendet wird. (Zum Teil eigene Versuche.)

Diese Chinone lassen sich mit Natriumhydrosulfit leicht verküpen und geben auf Wolle schwache gelbe bis graue Töne. Durch die Schwefelschmelze entstehen bedeutend kräftigere Küpenfarbstoffe, welche sich durch hervorragende Echtheiten auszeichnen. Nur die Anilide haben technische Bedeutung[1]). Die Kondensationsprodukte, welche aus Chinon und Anilin erhalten werden (zweites Patent s. u.), geben ganz ähnliche Farbstoffe, auch andere Kondensationsprodukte des Chloranils sowie des 1.4-Naphthochinons und dessen Dichlorderivat mit Dimethyl-p-phenylendiamin-mercaptan[2]) wurden erhalten. Sie geben bei der Schwefelschmelze violette bis blaue Woll-Küpenfarbstoffe ohne größere Bedeutung[3]).

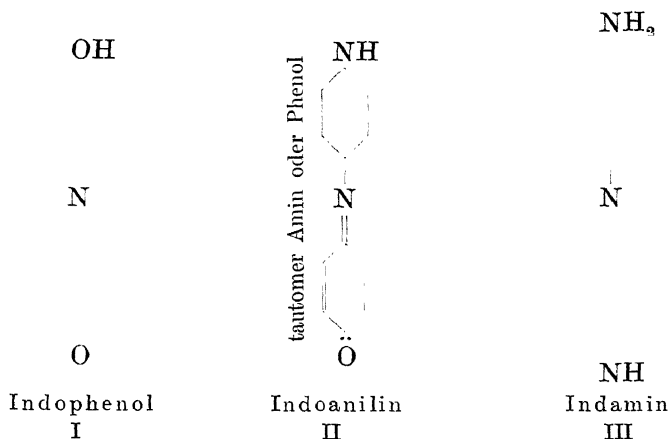
2. Indophenole, Indoaniline und Indamine.

Wir unterscheiden nach dem Vorschlage *Eugène Grandmougins* drei verschiedene „Indamine", welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die erste Gruppe zwei endständige Sauerstoffatome aufweist, Indophenole I, während die Indoaniline II ein Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom haben und schließlich die Indamine III zwei endständige Stickstoffatome besitzen.

[1]) *Frdl.* XI, 257; D.R.P. 265195, X. 282; D.R.P. 236074 (Dr. *R. Lesser* übertragen auf MLB). 19. Okt. 1911 Kryogenfeldgrau. Ber. 44, 1647 (1911); 45, 2529 (1912).

[2]) *Bernthsen*: Ann. 251. 26 ff. (1889).

[3]) Siehe unter Schwefelfarbstoffe und Küpenfarbstoffe, Konstitution unbekannt, sowie *Frdl.* XI. 257 ff.; D.R.P. 263382 und 265195, 265196, 270401, 270885.

Indophenol I — Indoanilin II — Indamin III

Man erhält diese drei Verbindungstypen durch einige gemeinsame Reaktionen z. B. durch Oxydation eines p-Amidophenoles mit einem Phenol (I) oder eines p-Diamins mit einem Phenol (II) oder schließlich durch Zusammenoxydieren eines Amines mit einem p-Diamin (III).

a) Indophenole.

Man erhält die Indophenole (I) nach der obenerwähnten Methode, also durch gemeinsame Oxydation eines p-Amidophenoles mit einem Phenol. Ferner können sie erhalten werden durch Kondensation eines p-Nitrosophenoles mit einem Phenol, eine Reaktion, welche sich besonders fruchtbar auf dem Gebiete der Indoaniline erweist. Das einfachste Indophenol ist wenig beständig, sein Dibromderivat ist beständiger und bildet dunkelrote metallglänzende Prismen[1]). Auch Naphthol-Indophenole sind bekannt, welche gemeinsame Eigenschaften besitzen. Alle sind in schwefelsaurer Lösung rot, geben aber mit Natronlauge tiefblaue (königsblaue) Salze (*Liebermann*sche Reaktion).

Das einfachste Indophenol (I) entsteht technisch durch gemeinsame Oxydation von p-Amidophenol mit Phenol, aber es ist bis jetzt nicht gelungen ein völlig reines Produkt herzustellen, obschon diese Verbindung in sehr großem Maßstabe gewonnen wird (Schwefelindigo B). Technisch fabriziert man dieses Indophenol in der Weise, daß man eine wässerige Lösung (z. T. Suspension) von einem Mol. Phenol und p-Amidophenol mit Eis und Kochsalz unter -10^0 abkühlt, wobei sich ein Teil der Ingredienzien fest ausscheidet, worauf man das Gemisch plötzlich in die genau berechnete Menge alkalischen Natriumhypochlorites einstürzt. Die Reaktion verläuft stark exotherm und das Indophenol-Natrium fällt ohne weiteres aus. Die Ausbeute kann man durch Umfällen des Rohproduktes ungefähr bestimmen, sie beträgt ca. 76% der theoretischen Menge[2]).

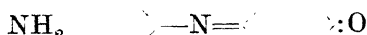
Analog gewinnt man die homologen Indophenole aus o-Kresol, sowie das Indophenol aus p-Amidophenol und α-Naphthol. Beide finden eine kleine Verwendung zur Gewinnung von blauschwarzen und grünen Schwefelfarbstoffen. Alle Indophenole gehen durch Reduktion in Diphenylaminverbindungen über, eine Reaktion, welche immer zuerst bei der „Schwefelschmelze" eintritt.

[1]) Ber. 16, 2845 (1883) (*Möhlau*).
[2]) Siehe D.R.P. 157288 (*Winther*) II. 285; *Frdl.* VII. 333 AGFA., sowie D.R.P. 149637 A. VII. 509 Schwefelfarbstoffe daraus. Schwefelindigo B.

b) Indoaniline.

Die Indoaniline sind technisch die wichtigsten Produkte, sie werden in sehr bedeutenden Mengen als Zwischenprodukte für Schwefelfarbstoffe verwendet.

Das einfachste Indoanilin, erhalten aus p-Phenylendiamin und Phenol,

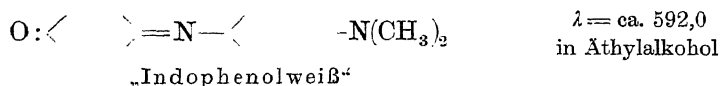
NH_2 ⟨ ⟩—N=⟨ ⟩:O

D.R.P. 179294, 179295 A. VIII. 497/498. Sulfosäuren davon z. B. 171028 Gr.E. VIII. 499.

hat geringe technische Bedeutung.

Herstellung aus p-Acetylverbindung resp. Oxydation mit PbO_2 unter Zusatz von Phosphat zur Vermeidung ätzalkalischer Reaktion.

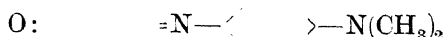
Diese Indoaniline geben bei der Schwefelschmelze blauschwarze bis blaue Produkte, je nachdem die Temperatur gewählt wird. Viel interessanter sind ihre Dimethylderivate von untenstehender Formel:

O:⟨ ⟩=N—⟨ ⟩-$N(CH_3)_2$ λ = ca. 592,0 in Äthylalkohol

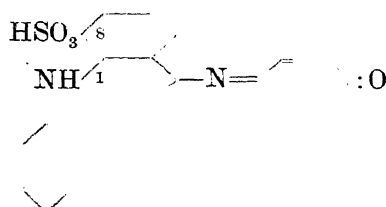
„Indophenolweiß"

D.R.P. 15917 (1881) *Horace Köchlin* und *O. N. Witt* (*Cassella*); *Frdl.* I. 283. Es läßt sich in alkalischer Lösung reduzieren (verküpen) und fixiert sich auf der Baumwollfaser. Ersatz für Indigo. Ferner D.R.P. 133481, 134937, 136188, 135952, 140733 (1900/1901).

Diese Indoaniline werden sehr einfach durch gemeinsame Oxydation von p-Amido-Dimethylanilin mit Phenol erhalten. Es gibt noch andere Wege, um zu diesen Verbindungen zu gelangen, wie z. B. die Kondensation von p-Amidodimethylanilin mit Hydrochinon und darauffolgende Oxydation, aber die erhaltenen Ausbeuten sind schlecht. Als Oxydationsmittel können eine ganze Reihe von Verbindungen verwendet werden, wobei die Salze der unterchlorigen Säure die wichtigsten sind. Aber auch Bichromat (Chromsäure) und Braunstein können in manchen Fällen vorteilhaft gebraucht werden.

Neben den Dimethylderivaten werden auch die Diäthylverbindungen gebraucht, und an Stelle des Phenoles kann man das o-Kresol u. a. m. verwenden. Wichtig ist das Indoanilin, welches aus p-Amido-Dimethylanilin und α-Naphthol entsteht.

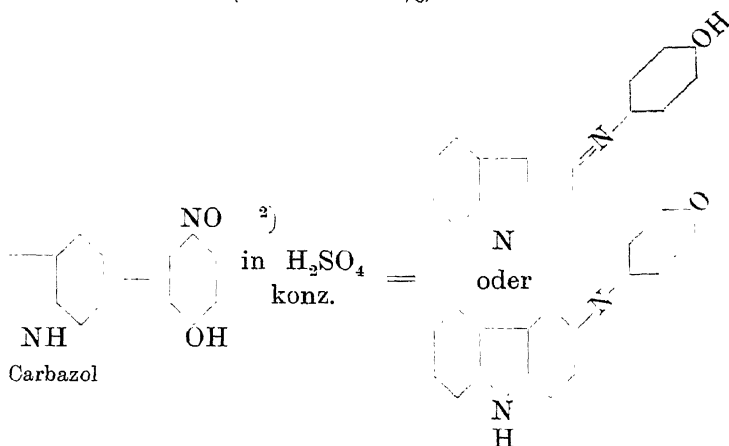
O: =N—⟨ ⟩—$N(CH_3)_2$

Ris (1905): D.R.P. 132221 (Gy.) VI. 104; 179839 (*Frdl.*) VIII. 769

und

HSO_3 8 / NH 1 ⟩—N=⟨ ⟩:O

D.R.P. 162156 (S.) *Frdl.* VIII. 767; *Schultz*: Nr. 746. Das Ausgangsmaterial ist die Aryl-Peri-Säure.

Thionalgrün, s. Sulfonsäureblau R, S. 129.

Aus diesem Indoanilin entstehen Schwefelfarben vom Typus des Thiophorindigos[1]). Die gemeinsame Oxydation erfolgt auch hier, wie bei den Indophenolen bei tiefer Temperatur in wässeriger oder auch wässerig-alkoholischer Lösung (siehe die folgenden Indoaniline).

In die gleiche Klasse der Indoaniline gehören einige Produkte, welche eine sehr ähnliche Konstitution haben. Diese Körper entstehen aus Carbazol oder Diphenylamin durch Kondensation mit p-Nitrosophenolen. Interessant ist besonders das Indoanilin aus Carbazol und p-Nitrosophenol, welches das echte Hydronblau von *Cassella* gibt. Man erhält es ohne Schwierigkeit durch Einwirkung von p-Nitrosophenol auf Carbazol in mäßig starker Schwefelsäure (ca. 80 bis 85 %).

D.R.P. 218371 (C.) *Frdl.* X. 301; (*Haas*) A. P. 931589.

Dieses Indoanilin kann man sich auch aus den nachfolgend beschriebenen Indoanilinen durch innere Ringbildung entstanden denken.

Die Geschichte dieses Körpers ist interessant, indem sich, sowie seine Bedeutung erkannt wurde, ein Patentprozeß zwischen der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*, *Haas* und *Cassella* entspann, der zugunsten *Cassellas* entschieden wurde.

Siehe auch die Entscheidung des deutschen Reichsgerichtes vom 25. Dezember (Weihnachten!) 1911, worin die Ansprüche der *B.A.S.F.* als unbegründet abgewiesen wurden.

Auch die Indoaniline, welche aus Kresolen, und jene, die aus N-Alkylcarbazolen erhalten werden, haben sich als technisch wichtig erwiesen. (Siehe unter Hydronblau.) Eine andere Methode zur Gewinnung besteht darin, daß man Carbazol zusammen mit p-Amidophenol in konzentrierter Schwefelsäure mit Braunstein oxydiert. Diese Methode ist nicht schlecht, aber etwas teurer als die zuerst genannte[3]).

[1]) *Schultz*: Tabellen, 5. Aufl., Nr. 731.

[2]) Man erhält p-Nitrosophenol durch Einlaufenlassen von Phenolnatrium + $NaNO_2$ in eiskalte verdünnte Schwefelsäure.

[3]) Siehe auch *Friedländer*: X. S. 288 ff.

Sehr ähnlich sind nun die Indoaniline, welche aus p-Nitrosophenolen und Diphenylamin, oder auch aus p-Amidophenolen und Diphenylamin gewonnen werden. Es sind dunkelgefärbte Körper, welche sich mit prachtvoller blauer Farbe in Lauge lösen und bei der Schwefelschmelze die echten (nicht chlorecht, im Gegensatz zum Hydronblau!) Immedialindigo oder Pyrogenindigo von *Cassella* resp. *Ciba* geben.

in konz. H_2SO_4 ca. 70 bis 80%ig.

Fr. P. 330388 sowie 323202 und die versagte Patentanmeldung A. 10389 (A.) VIII. 499 (1903) und Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, Anm. G. 18017, (*Ciba*) VII. 332, 18780, (*Ciba*) VII. 33., wo über zehn Beispiele mit verschiedenen Lösungsmitteln genannt sind u. a. auch Eisessig.

In diesem Falle ist dieses dreikernige Indoanilin auch technisch durch Oxydation von reinem p-Amidophenol mit Diphenylamin in wässerig-alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur zu gewinnen (— 5° bis — 10°). Die Oxydation erfolgt am besten mit Natriumbichromat und Salzsäure. Das Indoanilin fällt ohne weiteres in bemerkenswerter Reinheit aus und kann mit Wasser gewaschen werden, wogegen das franz. Patent 323202 angibt, daß man nach der Oxydation den Alkohol abdestillieren solle, was dem Techniker von vornherein bedenklich scheint, weil dadurch auch alle Nebenprodukte mitgewonnen werden. Die Ausbeuten erreichen leicht 85% der Theorie. Ein kleiner Teil des Alkohols wird immer zu Acetaldehyd oxydiert.

—NH—

NH_2

+ O_2 —NH— N= :O

OH

Fr. P. 323202 (C.)

Einige dieser Indoaniline wurden einst in ziemlicher Menge als Indigoersatz oder als Zusatz zur Indigoküpe verwendet, weil dadurch eine beträchtliche Ersparnis an Indigo erzielt werden konnte. Der auf der Faser erzeugte Farbstoff ist bemerkenswerterweise ziemlich lichtecht, dagegen sehr säure- und alkaliempfindlich, weshalb er nicht mehr verwendet wird, seitdem die Indigopreise gefallen sind. Siehe unter Indophenolpulver[1]).

Andere Methoden, welche zur Darstellung der Indoaniline vorgeschlagen wurden, haben keine technische Bedeutung. Sie sind fast immer Versuche, das Hauptpatent zu decken, oder zu umgehen. Es sei der Vollständigkeit halber erwähnt, daß man vorgeschlagen hat, die Oxydation von p-Amidophenol und Diphenylamin in schwefelsaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat auszuführen, oder daß man, wie in dieser Vorschrift behauptet wird, ohne weiteres an Stelle reinen p-Amidophenoles die bei der Elektrolyse erhaltene schwefelsaure Lösung von p-Amidophenol verwenden könne. Wenn man weiß, daß diese Lösung

[1]) *Durand* und *Huguenin*: *Schultz*, Farbstofftabellen, 5. Aufl., Nr. 619.

höchstens 70% an p-Amidophenol neben ungefähr 25% Anilin und Zersetzungsprodukten enthält, so wird man derartige Erfindungen richtig einzuschätzen wissen[1]).

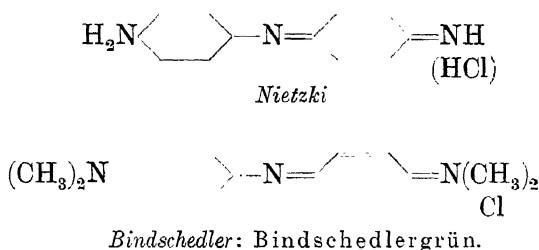
c) Indamine.

Die Indamine (III, S. 299) entstehen durch gemeinsame Oxydation eines p-Diamines mit einem Monoamin. Es sind nur wenige dieser interessanten, oft als Zwischenprodukte auftretenden Körper genauer untersucht worden, weil sie selten in reinem Zustande gefaßt werden konnten. Das einfachste Indamin ist von *Nietzki*[2]) eingehend beschrieben worden, sowie das nach dem Entdecker Bindschedlergrün[3]) genannte, aus p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin erhältliche Tetramethyl-Indamin der Benzolreihe:

$$H_2N\langle\quad\rangle{-}N{=}\langle\quad\rangle{=}NH \quad (HCl)$$

Nietzki

$$(CH_3)_2N\langle\quad\rangle{-}N{=}\langle\quad\rangle{=}N(CH_3)_2 \quad Cl$$

Bindschedler: Bindschedlergrün.

Diese und andere Indamine der Naphthalinreihe haben Bedeutung als Zwischenprodukte bei der Gewinnung verschiedener Farbstoffklassen. Es seien genannt die Azine, Thiazine und wahrscheinlich auch die Oxazine, wo diese chinoiden Basen auftreten. Diese ungesättigten Körper lagern, wie die Chinone, alle möglichen Verbindungen an und gehen darauf in die genannten heterocyclischen Farbstoffe über. In manchen Fällen scheiden sich die Indamine bei der Darstellung von Farbstoffen aus, wie z. B. die Thiosulfosäure des Bindschedlergrüns, in anderen Fällen muß man ihre vorübergehende Existenz als sicher annehmen, wie bei der Darstellung der Safranine, der Wollechtblau und anderer Farbstoffe. Man verwendet ganz verschiedene Oxydationsmittel zur Herstellung dieser Farbstoffe, so die Chromsäure, das Mangansuperoxyd, Luft ohne und mit Katalyten.

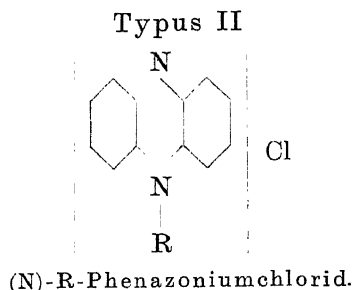
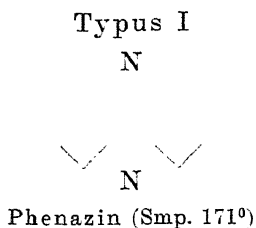
Keines der bekannten Indamine hat als solches irgendwelche technische Bedeutung. Es sind sehr viele wissenschaftlich interessante Indamine bekannt, Homologe der einfachen Benzolabkömmlinge und auch Piperidinderivate[4]). Es wird bei den verschiedenen heterocyclischen Farbstoffen noch mehrfach Gelegenheit sein, diese Zwischenprodukte und ihre Bedeutung zu beleuchten.

[1]) Siehe Zusatz zur Anmeldung 18017, loc. cit. P.A.G. 18630 (1903) *Ciba*, *Frdl.* VII. 333.
[2]) Ber. **10**, 1157 (1877) und a. a. O. [3]) Ber. **13**, 207 (1880) und **16**, 864 (1883).
[4]) Siehe z. B. D.R.P. 46938 (B.) *Frdl.* II. 154.

Neuntes Kapitel.

Die Azinfarbstoffe.

Alle Azinfarbstoffe leiten sich von zwei Grundsubstanzen (Typus I und II) ab, nämlich dem Phenazin (I) und dem (N)-R-Phenazoniumchlorid (II):

Phenazin (Smp. 171°)

(N)-R-Phenazoniumchlorid.
R = Alkyl oder Aryl.
Die ---Linie soll nach *F. Kehrmann* andeuten, daß das Anion einem Stickstoffatom zugehört.

Diese beiden Körper können wie alle aromatischen Ringsysteme weitgehend substituiert werden, aber niemals entstehen Farbstoffe, in denen beide Azinstickstoffatome substituiert sind.

Die Gruppe der Azinfarbstoffe ist die älteste und eine der vielseitigsten Farbstoffgruppen überhaupt. Das Perkinsche Mauve oder Mauveïn gehört hierher, dann die noch heute interessanten Induline, und vermutlich auch die wichtigen Nigrosine, deren Konstitution nicht sicher bekannt ist. Dadurch, daß diese Verbindungen 1856 bekannt wurden, zu einer Zeit, als die Kekulésche Benzoltheorie noch nicht aufgestellt war, ist die Bezeichnung dieser Gruppe sehr unglücklich, für den Studierenden bietet sie geradezu unüberwindliche Schwierigkeiten. Die Namen sagen oft lediglich aus, daß der Farbstoff so oder so farbig sei, und manche Verbindungen haben ganz irreführende Namen (z. B. Azokarmin!).

Ich habe daher den Versuch gemacht, diese Körper unter einem möglichst einheitlichen Gesichtspunkte zu beschreiben und werde alle in die beiden oben genannten einfachsten Klassen einreihen. Diese beiden großen Gruppen, die jede nur wenige technisch wichtige Vertreter zählt, wurden zuerst von *O. Fischer*, *Hepp*, *Witt* und *Nietzki* bearbeitet, welche die Zusammensetzung und Konstitution einer Reihe von Farbstoffen befriedigend aufklärten. Wirkliche Ordnung in die Sache gebracht hat aber erst *Friedrich Kehrmann*, der in jahrelanger erfolgreicher Arbeit die Zusammensetzung dieser Farbstoffe einwandfrei kennen lernte, und der auch die feineren konstitutiven Verschiedenheiten eingehend studierte und fast restlos aufklärte. Es liegt nicht im Rahmen dieser Darstellung, die geistreichen

Friedrich Kehrmann

geb. 1864

der bedeutende Forscher auf dem Gebiete der Azinfarbstoffe.

 Verlag von Julius Springer in Berlin.

Beweise *Kehrmanns* eingehend zu beschreiben, weil diese Untersuchungen in das Gebiet der wissenschaftlichen Chemie gehören, und es sollen hier lediglich die wichtigeren Ergebnisse benutzt werden, wobei die hauptsächlichen Arbeiten *Kehrmanns* erwähnt werden sollen.

Bildungsweisen[1].

1. Azinfarbstoffe entstehen durch Einwirkung von aromatischen Aminen oder Diaminen auf p-Amidoazokörper (Typus II)[2].

2. Azinfarbstoffe entstehen durch die Einwirkung von o-Diaminen auf p-Amidoazokörper (Typus I)[3].

3. Azinfarbstoffe werden erhalten durch die Einwirkung von o-Amidoazokörper auf α-Naphthylamin oder β-Naphthol (Typus I)[4].

4. Azinfarbstoffe werden gebildet durch die Einwirkung von p-Nitrosoazokörpern auf m-Amido-diphenylaminderivate (wichtig!) oder auch durch gemeinsame Oxydation eines p-Diamines mit einem m-Amido-diphenylaminderivat, wobei die gleichen Produkte erhalten werden. z. B. Wollechtblau (s. dies) Typus II. Ferner bilden sich aus p-Nitrosodialkylaminen und β-Naphthylamin Azinfarbstoffe vom Typus I.

Verwendet man an Stelle der Nitrosodialkylamine die Nitrosophenole, dann entstehen die den Amidoderivaten entsprechenden Oxykörper.

5. Azine bilden sich bei der gemeinsamen Oxydation eines Gemenges von p-Diamin und einem mono-Amin, bei dem die para-Stellung unbesetzt ist. Wichtige Bildungs- und Fabrikationsweise (Safranin!).

6. Azine bilden sich bei der Einwirkung von Aminen auf Anilidonaphthochinonanil oder bei der Einwirkung von Aminen auf p-Nitrosonaphthole, wobei die genannten Anilidochinonanile als Zwischenverbindungen entstehen. Die gleichen Farbstoffe entstehen auch nach der unter 1. genannten Bildungsweise (Rosinduline)[5].

7. Zum Schluß sei noch die wissenschaftliche Bildungsart genannt, die in der Kondensation eines o-Chinones mit einem o-Diamin besteht.

Literatur bedeutend, meist Arbeiten *F. Kehrmanns* in den Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft sowie *O. N. Witts* ebendaselbst. Ber. **19**, ferner **23**, **24**, **27**, **29**, **30**, **31**, **32** u. a. m., siehe *Winther*: II, S. 302, Fußnoten 1 bis 34 und ferner Fußnoten 35 bis 42, S. 303.

Mit diesen wenigen Angaben ist aber dieses Gebiet durchaus nicht erschöpft, zählt doch *Winther* als die hauptsächlichsten allgemeinen Darstellungsweisen 16 verschiedene Methoden auf, von denen ich allerdings einige als analog zusammengezogen habe. Technische Bedeutung haben aber nur die hier aufgeführten Arten, und sie sollen jeweils an besondern Beispielen erörtert werden.

---

[1]) Ich benütze für diese Zusammenstellung die ausgezeichnete Aufstellung Dr. *Adolf Winthers*: „Zusammenstellung der Patente“, Bd. II, S. 302 bis 316, welche meiner Meinung nach unübertroffen und für den Spezialisten unentbehrlich ist.

[2]) *O. Fischer* und *Hepp*: Ber. **29**, 370 (1896), sowie *O. N. Witt*: Ber. **17**, 74 (1884).

[3]) *O. Fischer* und *Hepp* a. v. O. siehe *Winther*: S. 302, II, 2. Fußnote.

[4]) *Witt*, *Ullmann*: Literatur bei *Winther* II. S. 302. [5]) D.R.P. 45370 (1903). B. II. 202.

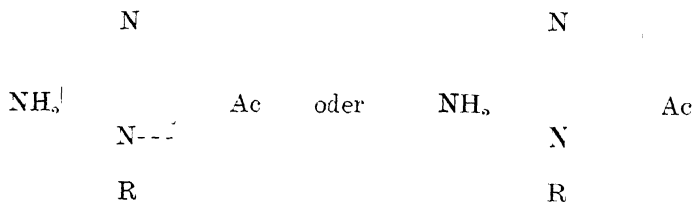
Strukturelle Eigenschaften der Azinfarbstoffe.

Die konstitutiven Eigenschaften dieser Verbindungen sind in mancher Hinsicht ähnlich jenen der Triphenylmethanfarbstoffe. Die Farbstoffe werden meist als ortho-Chinoide betrachtet und die Ansichten *F. Kehrmanns* geben die Verhältnisse wohl am besten wieder. Die älteren Anschauungen, welche die Azine als para-chinoid auffaßten, müssen nach *F. Kehrmann* als unrichtig betrachtet werden, obschon in manchen Fällen auch eine para-Chinonstruktur denkbar ist. Die freien Basen sind meist stark, sie ziehen in manchen Fällen sogar Kohlensäure aus der Luft an und sind bedeutend beständiger als die den Triphenylmethanfarben eigenen Carbinolbasen. Man kennt keine farblosen Anhydride, und *Kehrmann* ist der Ansicht, daß man, obschon stark ionisierte Salze vorliegen, auf Grund der spektroskopischen Bilder (Absorptionsbanden) annehmen müsse, die Säureradikale (Anion) seien dem Stickstoff zugehörig. Er schreibt daher ganz allgemein diese Salze wohl als Komplexe, deutet aber durch eine punktierte Hilfslinie, ausgehend von einem Stickstoffatom, an, daß der Stickstoff und nicht der ganze Komplex (Kation) der Träger der starken Basizität sei.

Kehrmann schreibt z. B. das Aposafranin (Mono-Amido-Phenyl-Phenazoniumchlorid wie folgt:

N N

NH_2 Ac oder NH_2 Ac
N--- N

R R

Helv. Chim. Acta V. (1922), S. 71.

„Es ist zur Evidenz erwiesen, daß bei folgerichtiger Anwendung der Ammoniumtheorie *Werners* auf die chinoiden Oniumsalze ein Vorbehalt in der früher von mir vorgeschlagenen Form bezüglich einer besonderen Bindung des abdissoziierten Ions an das Stickstoffatom oder, allgemeiner genommen, an die basischen Haftstellen (N, O, S, I usw.) der Molekel entbehrlich ist. Es genügt mit *Werner* die Annahme, daß die basischen Atome in der Molekel als Zentrum der inneren Sphäre der Koordinationsformel fungieren und folglich den elektropositiven Bestandteil (bei HCl also des H-Atom) der Säure koordinativ gebunden enthalten, während das negative Ion (bei HCl also das Cl) in die äußere Sphäre tritt."

Die *Kehrmann*sche Auffassung unterscheidet sich wenig von jener *Adolf v. Baeyers*, sowie von der von mir und *Hartmann Köchlin* vor einigen Jahren vorgeschlagenen Formulierung[1]). *Kehrmann* kommt jedoch auf

[1]) Siehe z. B. Helv. Chim. Acta (1918), I, 211.

Grund eingehender spektroskopischer Studien dazu, die Absorptionsbanden der Azine als einen Beweis für deren chinoide Struktur zu betrachten, wogegen andere Chemiker der Meinung sind, daß derartige Schlüsse etwas zu weit gingen und nicht einwandfrei bewiesen seien. Dennoch werde ich in diesem Buche die Azinfarbstoffe als ortho-Chinoide schreiben, und nicht weiter auf die Diskussionen zwischen *Hantzsch*, *Kaufmann* und andern Forschern eintreten. Die von diesen Gelehrten geäußerten Ansichten haben die Technologie der Azine in keiner Weise gefördert und gehören in das Gebiet der theoretischen Chemie[1].

Allgemeine Eigenschaften der Azinfarbstoffe.

Die Azinfarbstoffe müssen, wie vorhin erwähnt, als Ammoniumsalze betrachtet werden, wie die Triphenylmethanfarbstoffe als Carboniumfarbstoffe. Durch die Einwirkung starker Säuren bilden sich, wie bei den Triphenylmethanfarben, Salze, welche mehr Säuregruppen enthalten, wodurch gleichzeitig eine charakteristische Farbänderung eintritt, welche oft zur Unterscheidung der verschiedenen Gruppen dienen kann. Beim Verdünnen mit Wasser werden diese Salze wieder in freie Säure und das Ammoniumsalz hydrolytisch gespalten, wodurch die ursprüngliche Farbe des einsäurigen Ammoniumsalzes wieder erscheint (siehe z. B. unter Methylviolett bei den Carboniumsalzen).

Wir unterscheiden von färberischem Standpunkte aus auch in dieser Farbstoffgruppe basische und saure Farbstoffe. Die Darstellungsmethoden sind in vielen Fällen ganz analog jenen der Triphenylmethanfarbstoffe.

Durch Substitution der verschiedenen Wasserstoffatome in den Azinen (Phenazin und Phenyl-Phenazonium) beobachtet man auch hier die ganz analogen Farbveränderungen. Die Amidoderivate sind im allgemeinen rot bis violett. Die Arylamidoderivate dagegen meist violett bis blau, und in einigen Fällen entstehen auch grüne Farbtöne, die jedoch keine besondere technische Bedeutung haben. Die eine Amidogruppe in Diamido-Azinfarbstoffen läßt sich sehr leicht diazotieren und kuppelt ohne Schwierigkeit mit Aminen und Naphtholen (siehe Janusfarbstoffe). Die zweite oder die dritte Amidogruppe dagegen diazotiert sich erst beim Behandeln der Farbstoffe in konzentrierten Säuren, eine Methode, welche von *Kehrmann* zur Aufklärung der Konstitution einer ganzen Reihe von Azinfarbstoffen benützt wurde[2]). Die Diazoniumgruppen geben alle Reaktionen richtiger Diazogruppen; sie können durch Halogen oder durch Wasserstoff ersetzt werden (siehe unter Safranin und Aposafranin).

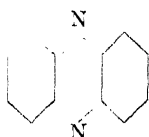
Säure-Azinfarbstoffe werden erhalten, indem man die basischen Farbstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure sulfuriert (Rosinduline z. B.) oder

[1]) Für die eingehenden Konstitutionsbeweise siehe *E. Grandmougin-Georgievics*, 4. Aufl., S. 332ff.
[2]) *Kehrmann*: Ber. 29, 2316 (1896).

von Sulfosäuren ausgeht, wie bei den sauren Triphenylmethanfarbstoffen (Wollechtblau RL).

Für jede der nachfolgend zu besprechenden Farbstoffgruppen gibt es eine beste Darstellungsmethode, welche jeweils besonders beschrieben werden soll.

1. Hauptgruppe.

Phenazonium-Farbstoffe.

Phenazin.

Smp. 170 bis 171°. Lange gelbe Nadeln. Siedepunkt über 360°.

Die Literatur über das Phenazin ist sehr bedeutend. Siehe z. B. *Beilstein*: Bd. IV, 3. Aufl., S. 1000 und Erg.-Bd. 670.

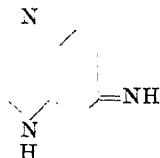
Das Phenazin wurde zuerst von *Claus* (Ann. **168**, S. 1) beschrieben und seither vielfach untersucht. Man kennt eine große Zahl von Bildungsweisen, von denen die einfachste darin besteht, daß man Nitrobenzol und Anilin zusammen mit Natronlauge auf 140° erhitzt[1].

Das Phenazin ist ein sehr beständiger schwach basischer Körper.

In diese Gruppe gehören die Eurhodine und die Eurhodole (1. und 2.) sowie die ihnen ähnlichen Toluylenrot und Neutralviolett (3. und 4.). Die Farbstoffe 1. und 2. sind mono-Amido- oder Oxy-Körper, die Farbstoffe der Gruppe 3. und 4. sind Diamidoderivate.

1. Eurhodine 2. Eurhodole

α-Amido-Naphthophenazin oder Eurhodin α-Naphthoeurhodol

Man schreibt auch diese beiden Verbindungen als para-Chinoide, eine Auffassung, welche jedoch durch die Untersuchungen *F. Kehrmanns* als unwahrscheinlich betrachtet werden muß, z. B.:

Literatur bedeutend:
z. B. *O. Fischer* und *E. Hepp*: Ber. **23**, 846. 2788 (1890).
Methylderivat: *O. N. Witt*: Ber. **18**, 1119 (1885); **19**, 441 (1886).
F. Kehrmann: Ber. **23**, 2452 (1890).

Die Eurhodine und die Eurhodole leiten sich beide von dem sehr schwach basischen Phenazin ab. Die Amidoderivate sind bedeutend stärkere Basen, die Oxyderivate sind schwache Säuren. Beide Verbindungen sind viel stärker gefärbt als die Stammsubstanz (auxochrome Wirkung im Sinne *O. N. Witts*).

[1] *Wohl* und *Aue*: Ber. **34**, 2446 (1901).

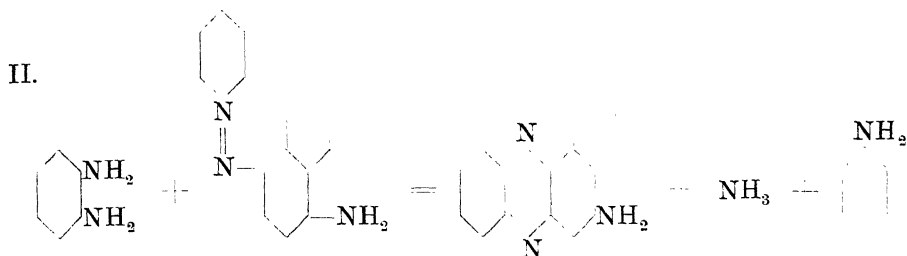
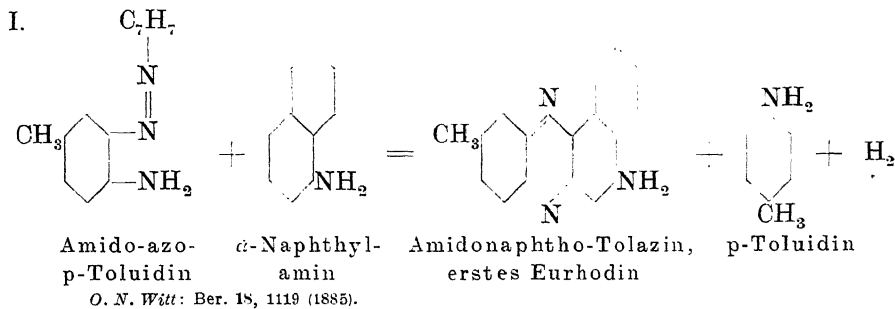
Diese Körper wurden von *O. N. Witt* zuerst erhalten durch Erhitzen von o-Amidoazokörpern mit α-Naphthylamin (I) sowie aus o-Phenylendiamin und p-Benzol-azo-α-Naphthylamin in absolutem Alkohol bei 160° durch *Otto Fischer* und *Emil Hepp* (II):

I. C_7H_7 N N CH_3 NH_2 + NH_2 = CH_3 N N NH_2 + NH_2 CH_3 + H_2

Amido-azo-p-Toluidin — α-Naphthylamin — Amidonaphtho-Tolazin, erstes Eurhodin — p-Toluidin

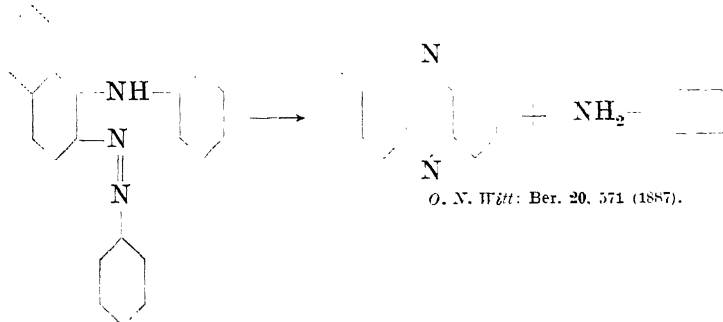
O. N. Witt: Ber. 18, 1119 (1885).

II. NH_2 NH_2 + N N NH_2 = N N NH_2 + NH_3 + NH_2

Otto Fischer und *Emil Hepp*: Ber. 23, 846, 2788 (1890).

Die Eurhodine gehen beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in die Oxyderivate über, indem Ammoniak abgespalten wird. Sie können auch aus o-Phenylendiamin und p-Oxy-α-Naphthochinon erhalten werden[1])

Schließlich sei noch die ebenfalls von *O. N. Witt* entdeckte Azinsynthese erwähnt, welche die verschiedensten Azine der ersten Hauptklasse (Phenazine) herzustellen erlaubt, nämlich die oft beobachtete Umwandlung von Arylamido-Azokörpern in Azinverbindungen. Diese wissenschaftlich bemerkenswerte Bildung verläuft z. B. nach folgendem Schema:

NH N N ⟶ N N + NH_2

O. N. Witt: Ber. 20, 571 (1887).

Diese Umwandlung verläuft in manchen Fällen überraschend leicht und fast quantitativ, und die nach diesem Schema erhaltenen Verbindungen

[1]) Siehe Ber. 19, 444 (1886); 23, 846, 2451 (1890).

sind sehr zahlreich. *Witt* hat z. B. auf diese Weise das einfachste Naphthophenazin dargestellt, welches in obigem Formelbilde durch punktierte Linien angedeutet ist.

Es muß aber besonders darauf hingewiesen werden, daß diese Reaktion oft bedeutend komplizierter verläuft und z. B. bei Glycinderivaten (Amidoessigsäureestern) nicht die Azine, sondern Dihydrotriazincarbonsäureester und Naphthimidazolcarbonsäureester gibt[1]). Andere Bildungsweisen wie jene aus ortho-Chinonen[2]) oder aus β-Naphthol und Chrysoidin[3]) sollen hier, weil nicht technisch, nur erwähnt werden. Sie sind lediglich Variationen der gleichen Reaktion und wissenschaftlich wichtig, weil sie die Konstitution dieser Körper einwandfrei erklären.

Es wird bei den Phenyl-Phenazoniumfarbstoffen dann noch wiederholt Gelegenheit sein, auf diese und ähnliche Reaktionen mit einigen praktischen Beispielen einzugehen.

Diamido- und andere Di-substituierte Phenazine.

Im Gegensatz zu den technisch wertlosen Eurhodinen und den ihnen analogen Eurhodolen, haben die Di-Substitutionsprodukte des Phenazins, sofern die Substituenten Auxochrome im Sinne *O. N. Witts* sind, eine gewisse, wenn auch sehr beschränkte technische Bedeutung. Diese Farbstoffe, unter den Namen Toluylenrot und Neutralviolett (3 und 4) bekannt, haben folgende Zusammensetzung:

3. N / $(CH_3)_2N$ / $.CH_3$ / $NH_2(HCl)$ / N

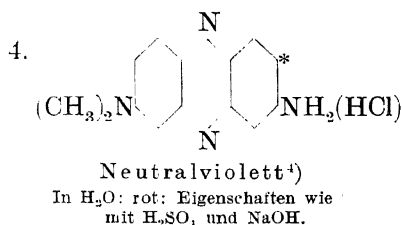
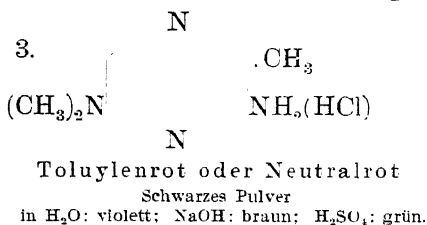
Toluylenrot oder Neutralrot

Schwarzes Pulver

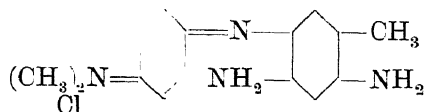
in H_2O: violett; NaOH: braun; H_2SO_4: grün.

4. N / $(CH_3)_2N$ / * / $NH_2(HCl)$ / N

Neutralviolett[4])

In H_2O: rot: Eigenschaften wie mit H_2SO_4 und NaOH.

Es ist auch das Tetramethylderivat bekannt, nämlich der Farbstoff des D.R.P. 61504; *Hirsch* III, 400, welcher aber stellungsisomer ist und eine der Alkylamidogruppen an der mit einem * bezeichneten Stelle hat (Nigrisin).

Die Diamido-Phenazine werden durch Einwirkung von Nitroso- (oder Nitro-)Alkylaminen auf meta-Diamine erhalten, wobei die bereits auf S. 303 erwähnten Indamine als Zwischenprodukte auftreten. Ein solches wohlbekanntes Indamin ist das sogenannte Toluylenblau (sehr unglückliche Bezeichnung!) von der Formel:

$(CH_3)_2N=$ (Cl) $=N-$ $-CH_3$ / NH_2- $-NH_2$

Toluylenblau aus Nitrosodimethylanilin und m-Toluylendiamin 1.2.4

---

[1]) Siehe z. B. *Fierz* und *Sallmann*: Helv. Chim. Acta V, 561 (1922).

[2]) *Ullmann* und *Heisler*: Ber. 42, 4263 (1909). — *O. N. Witt*: Ber. 19, 917 (1886).

[3]) *Ullmann* und *Ankersmitt*: Ber. 38, 1811 (1905); siehe auch *Grandmougin* IV, 336. D.R.P. 157861 (A.G.F.A.), VIII, 517 (1905).

[4]) *Frdl.* D.R.P. 15272 (*Witt* I, 274). Literatur: *Winther* II, 398 und *Schultz*: Tab., 5. Aufl., Nr. 669, 670.

Dieser Körper geht sehr leicht durch Ringschluß unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, wie Nitrosokörpern oder Chromsäure, in das Homologe der vorstehend formulierten Verbindung über[1]).

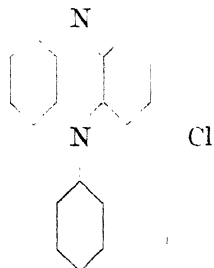
Die Fabrikation des einfachsten Diamidoazins wurde vermutlich nie im Großen ausgeführt, weil die Ausbeuten ungenügend waren, dagegen sind das Dimethyl-Diamido-, das Dimethyl-Methyl-Diamido- und das Tetramethyldiamido-Phenazin, nämlich die Neutralviolett, Toluylenrot und die stellungsisomeren Nigrisine (*Poirrier*, Saint-Denis) noch immer verwendete Farbstoffe[2]). Die Fabrikation des Neutralviolett wurde von *Witt* in seinem D.R.P. 15272 vom 6. Nov. 1880 (übertragen auf *Cassella*) genau beschrieben. Sie besteht darin, daß man ein Molekül salzsaures Nitrosodimethylanilin und ein Molekül m-Phenylendiamin zusammen in Lösung kocht, wobei der zuerst entstandene Hydro-Azinkörper durch Luft oder überschüssiges Nitrosodimethylanilin wie bei den später zu behandelnden Oxazinen zum Azin oxydiert wird. Auch andere Methoden sind dort beschrieben, aber sie haben kein Interesse. Merkwürdigerweise ist das unmethylierte (Phenylen-) Derivat blauer als das Toluylendiaminderivat (Toluylenrot). Die Basen sind bedeutend schwächer als jene der Phenyl-Phenazoniumgruppe. Sie werden durch Na_2CO_3 aus wässeriger Lösung gefällt.

Die Nigrisine *Poirriers* (Erfinder *R. Hirsch*) werden dadurch erhalten, daß man Nitrosodimethylanilin in Wasser oder Alkohol „verkocht" Der Farbstoff entsteht bei der Darstellung der Gallaminblau und der Gallocyanine in überreicher Menge (siehe diese), so daß man wohl nie behufs Fabrikation des Nigrisins (Neugrau, Methylengrau usw.) das teure Nitroso-Dimethylanilin verwendet. Diese Azine färben auf tannierte mit Brechweinstein gebeizte Baumwolle waschechte, aber lichtunechte Töne. Mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt und gedämpft erhält man schöne Grautöne.

Wenn diese Farbstoffe dennoch in geringen Mengen gebraucht werden, so liegt das an ihren besonderen färberischen Eigenschaften. Sie färben in gemischten Geweben Wolle und Seide nicht an, sondern fixieren sich nur auf der tannierten Baumwolle. Ich glaube, daß keine 1000 kg von beiden Farbstoffen zusammen im Jahre fabriziert werden, und habe keinen von beiden jemals angetroffen. Sie lassen sich mit Hydrosulfit reduzieren und oxydieren sich nachträglich wieder auf der Faser, so daß sie in seltenen Fällen als „ätzechte" Baumwollfarben verwendet werden („Küpenbildung").

2. Hauptgruppe der Azine.

Phenyl-Phenazoniumgruppe.

Grundsubstanz: Phenylphenazoniumchlorid.

Smp. 186°. Rotbraune, glänzende Prismen oder hellrotbraune Nadeln.

Man erhält diesen Körper nach *F. Kehrmann* durch Diazotieren von mono-Amido-Phenyl-Phenazoniumchlorid in konzentrierter Schwefelsäure (grüne Lösung) und Stehenlassen mit viel starkem Alkohol[3]).

[1]) Ber. 12, 931 (1879) und 19, 2604 (1886); D.R.P. 15272: *Witt* I, 274. [2]) D.R.P. 61504. III. 400 (1890).
[3]) Literatur bedeutend. *Beilstein*: 3. Aufl., IV, 1001.

Das Verhalten dieses Ammoniumsalzes ist sehr merkwürdig, indem es mit Natronlauge nicht die freie Base, sondern sofort ein Chinon gibt (Analogie mit der *Homolka*schen Base (siehe S. 244), nämlich das Safranon (auch Aposafranon). Mit Ammoniak entsteht sofort wieder der ursprüngliche amidierte Körper, das Amido-Phenyl-Phenazoniumchlorid oder Aposafranin. *Kehrmann* hat diese und ähnliche Körper zuerst eingehend beschrieben[1]).

N

N Cl

NaOH →

N

O=

N

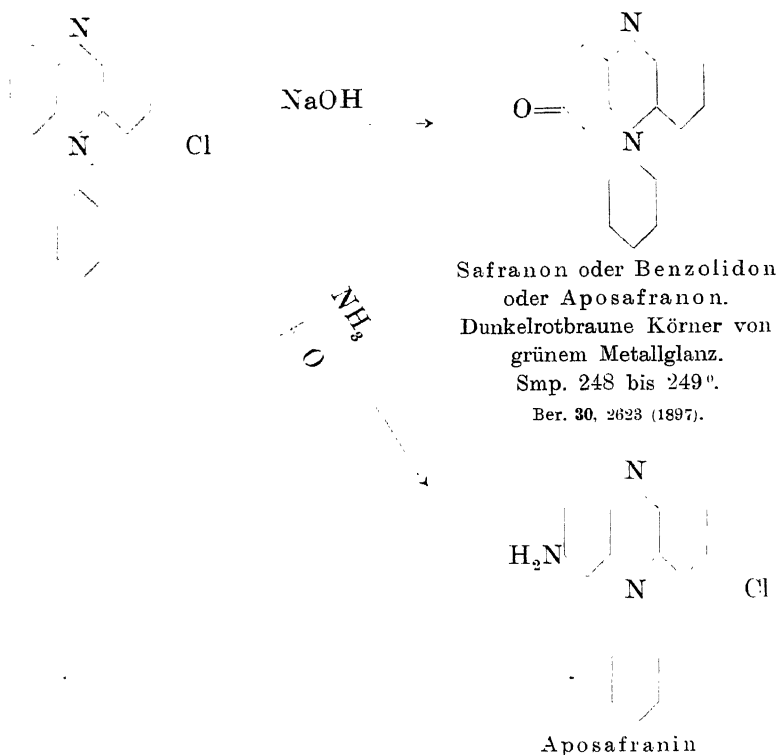
Safranon oder Benzolidon oder Aposafranon. Dunkelrotbraune Körner von grünem Metallglanz. Smp. 248 bis 249°. Ber. 30, 2623 (1897).

NH_3 O

N

H_2N

N Cl

Aposafranin

Diese merkwürdige Amidierung, verbunden mit nachfolgender Oxydation, ist wissenschaftlich und technisch wichtig, weil sie uns die Erklärung für die Bildung der Induline und der Nigrosine gibt. Sie gibt uns auch Aufschluß über die Arylierung der Anthrachinone, wo z. B. bei den Chinizarinen neben der Substitution durch Kondensation (Wasseraustritt) unter Umständen gleichzeitige Oxydation eintreten kann (siehe die Darstellung des Alizarincyaningrün aus Leuko-Chinizarin).

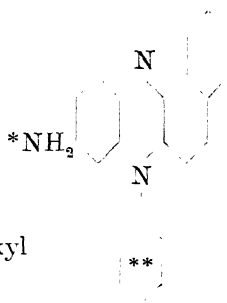
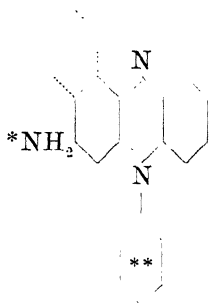
Die in die Gruppe der Phenyl-(Alkyl- und Aryl-) Phenazoniumfarbstoffe gehörenden Verbindungen werden vorteilhaft in verschiedene Gruppen eingeteilt, wie das auch bei den Triphenylmethanfarbstoffen geschehen ist. Man unterscheidet Azine mit einem Auxochrom, welche man als Aposafraninfarbstoffe oder Rosinduline bezeichnet, sowie die analogen iso-Apo-

[1]) Z. B. *Kehrmann* und *Schaposchnikow*: Ber. 29, 2316 (1896).

safranine, auch Isorosinduline genannt. Die alte Einteilung ist nicht eindeutig, sondern zum Teil ganz willkürlich, und soll daher nicht verwendet werden.

Neben den Azinen dieses Typus kennt man auch solche mit zwei Auxochromen, welche meist als eigentliche Safranine bezeichnet werden. Die dritte Gruppe umfaßt alle Safranine mit mehr als zwei Auxochromen, nämlich die sogenannten Induline, sowie sehr wahrscheinlich die Nigrosine und vielleicht auch die schon besprochenen Methylengrau von *Hirsch-Poirrier* (siehe S. 310).

R-Phenazoniumfarbstoffe sowie R-Phenyl-Naphthazoniumfarbstoffe und R-Naphthazoniumfarbstoffe mit einem Auxochrom.

Gruppe I. (R = Phenyl, Alkyl usw.).

Aposafranine (Rosinduline)

iso-Aposafranine
iso-Rosinduline (nicht alle!)
Sie haben das Auxochrom nicht im Naphthalinkern (falls ein solcher überhaupt vorhanden ist!).

Das einfachste Aposafranin von obenstehender Formel hat keine technische Bedeutung, dagegen muß es als erster Vertreter der Gruppe besonders erwähnt werden, weil *Friedrich Kehrmann* an diesem Beispiel die Konstitutionsfragen der ganzen Azinchemie studierte.

Das Aposafranin, das um eine Amidogruppe ärmere Phenosafranin, entsteht nicht direkt aus den Komponenten, sondern muß durch besondere Reaktionen gewonnen werden. Die einfachste dieser Reaktionen besteht in der teilweisen „Entamidierung" des Phenosafranins durch einmalige Diazotierung und Verkochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol nach *Grieß* [1]).

[1]) *Nietzki* und *Otto*: Ber. 21, 1590 (1888); *Beilstein*: 3. Aufl., IV., S. 1176.

Die andere Bildungsweise aus dem Phenylphenazonium wurde schon auf S. 312 erwähnt. Andere Darstellungsmethoden wurden von *Kehrmann* und *Otto Fischer* angegeben, welche sich alle auf der verhältnismäßig lockeren Bindung des einen Amidorestes im Phenosafranin stützen. Die freie Base bildet grün schimmernde Krusten, die sich in Alkohol und Salzsäure mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner und in Schwefelsäure von 100⁰/₀ mit braunroter Farbe lösen. Dieser Farbstoff färbt rote, technisch wertlose Töne auf Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle. Beim Kochen mit Wasser unter Druck bei 180^0 entsteht das Aposafranon (S. 312).

Während die Phenyl-Aposafranine ohne Bedeutung für den Techniker sind, gibt es eine Anzahl von Naphthalinderivaten, welche auch heute noch eine, wenn auch etwas eingeschränkte Verwendung finden. Die lichtechten, mit der Zeit billiger gewordenen Direktfarbstoffe für Baumwolle und die reinen Azofarbstoffe vom Typus des Amidonaphtholrotes und des Sorbinrotes u. a. m. haben der Verwendung dieser nun zu besprechenden Farbstoffklasse bedeutenden Abbruch getan.

Wir können nicht alle Bildungsweisen dieser Monoamido- oder Monooxyderivate des Phenylphenazoniums und seiner Analogen besprechen, und ich verweise auf die schöne Zusammenstellung in *Winthers* Patentsammlung Bd. 2, S. 295 ff.

Die wichtigsten Darstellungsmethoden schließen sich an die bei der Toluylenrotgruppe bereits erwähnten an. Man erhält diese Monoamidoazine z. B. durch Erhitzen von Azoderivaten aromatischer Amine mit α-Naphthylamin, eine Methode, welche zuerst von *O. N. Witt* für das nachher zu besprechende Neutralblau in anderer Form angewendet wurde.

Die Methode des Erhitzens von Azoderivaten mit Aminen wurde 1863 von *H. Caro* in die Technik eingeführt, und zwar für die Induline. Dann stellte *Schiendl* 1868 das in die Gruppe der mono-Amido-Azoniumbasen gehörende Magdalarot dar und *Schraube* und *Hepp* lernten die einfacheren Naphthalinverbindungen kennen, welche noch heute von technischer Bedeutung sind.

Der einfachste Körper dieser Klasse, welcher färberisches Interesse bietet, ist der Indulinscharlach von *C. Schraube*. Man nennt diese Körper auch Eurhodine, eine Bezeichnung, welche wir aber ausschließlich für die Derivate der nicht am Azin-Stickstoff substituierten Phenazine reservieren wollen[1].

Der Indulinscharlach entsteht beim Erhitzen des Azokörpers aus Diazosulfanilsäure gekuppelt mit mono-Äthyl-p-Toluidin und salzsaurem α-Naphthylamin bei 90^0, unter Zusatz von Phenol als Verdünnungsmittel. Die Reaktion (s. u.) verläuft stark exotherm. Das grundlegende Patent ist

[1]) Siehe z. B. *Schultz*: Tabellen, 5. Aufl., Nr. 671 und *Winther* II., S. 332, wo eine andere Bezeichnung gewählt ist.

das D.R.P. 77226 (B.) IV. 383, welches sich an das D.R.P. 58601 (B.) III. 329 anlehnt, sowie an das noch ältere D.R.P. 45370[1]).

Die Reaktionsgleichungen sind die folgenden:

SO_3H — N = N — CH_3 — NH — C_2H_5 + $NH_2(HCl)$ ⟶

Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und mono-Äthyl-p-Toluidin[2]).

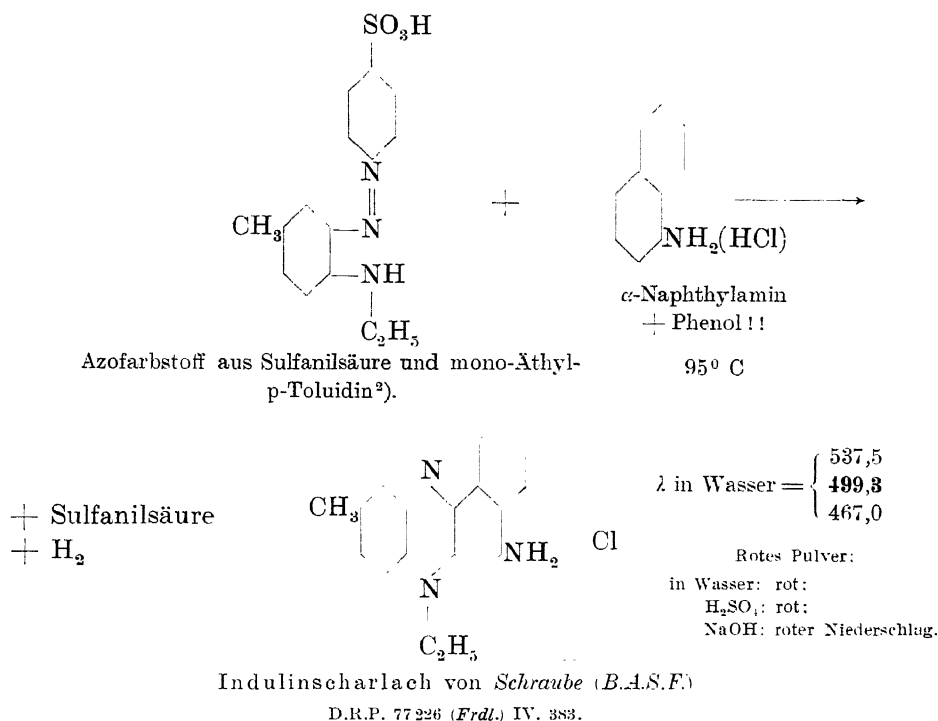
α-Naphthylamin
+ Phenol!!
95° C

+ Sulfanilsäure
+ H_2

CH_3 N N NH_2 Cl C_2H_5

Indulinscharlach von *Schraube* (*B.A.S.F.*)
D.R.P. 77226 (*Frdl.*) IV. 383.

λ in Wasser = { 537,5; **499,3**; 467,0

Rotes Pulver:
in Wasser: rot;
H_2SO_4: rot;
NaOH: roter Niederschlag.

Die Reaktion verläuft nicht quantitativ, indem immer ein Teil des Azokörpers zerstört wird (Reduktion?).

Die Verbindung wird durch mehrfaches Umfällen gereinigt und kommt als Chlorhydrat in den Handel. Sie löst sich mit intensiv grüner Fluorescenz in Wasser und Alkohol, während ihre Färbungen auf tannierter, mit Antimonylsalz gebeizter Baumwolle prachtvoll gelbrot sind. Die Angabe, daß die Baumwollfärbungen stark fluorescieren, ist unrichtig, dies trifft für die Seidenfärbungen zu. Das Produkt wird wegen seiner schönen Farbe und der befriedigenden Waschechtheit, besonders der Tannindrucke auf Baumwolle, noch immer gerne verwendet und tritt in Konkurrenz mit dem Rhodamin 6G, welches ähnliche Eigenschaften besitzt. Die Lichtechtheit ist wie beim Rhodamin, mäßig, eher etwas besser. Die Chlorechtheit ist befriedigend. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot bis weinrot, was dieses Produkt deutlich von den sich grün lösenden Safraninen unterscheidet.

Die Hauptverwendung dieser schönen Farbstoffe ist auf dem Gebiete des Ätzdruckes, wo sie den Hydrosulfitpräparaten (Rongalit, Hydrosulfit NF) als Katalyt zugesetzt werden. [Auch andere Ammoniumsalze,

[1]) *Schraube* (*B.A.S.F.*) 1888; *Frdl.* II, 202.
[2]) Siehe auch Ber. 18, 1119 (1885).

wie z. B. Dimethyl-Phenyl-Benzyl-Ammoniumchlorid[1]).] Das Naphthylamingranat (α-Naphthylamin-azo-β-Naphthol) läßt sich nur auf diese Weise weiß ätzen. Das Patent beansprucht besonders die Tatsache, daß die Azinfarbstoffe nicht zur „Illumination" der Weißböden dienen sollen.

Die dem Indulinscharlach entsprechenden Arylamidoderivate und die Dialkylamidoverbindungen können auf verschiedenen Wegen dargestellt werden, aber wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen zeigt sich, daß für jede Verbindung nur eine einzige Methode vorteilhaft ist, und daß sozusagen jedes Präparat eine ganz besondere Ausarbeitung verlangt.

Man kennt die Dimethylamido-, die Arylamido- und die Oxyderivate der Naphthalin-Phenyl-Aposafranine (Rosinduline), sowie deren Sulfosäuren. Je nach der Anzahl der Sulfogruppen und deren Stellung sind die Farbstoffe etwas verschieden in der Nuance und es gilt hier wie bei den Azofarbstoffen das Gesetz, daß die Vermehrung der Sulfogruppen immer eine deutliche und abnehmende Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem langwelligen Teile des Spektrums bedingt, so daß die höher sulfurierten Farbstoffe dem Auge blaustichiger erscheinen.

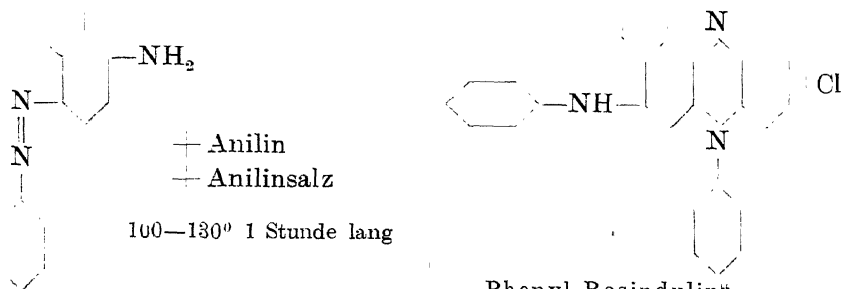
Die den Phenylderivaten entsprechenden Azine werden aus dem Azo-Phenyl-α-Naphthylamin durch Schmelzen mit Anilin und dessen salzsaurem Salz gewonnen. Dadurch entstehen fast unlösliche basische Azine, die gleich wie die Anilinblau oder die Induline durch Sulfuration in lösliche Sulfosäuren übergeführt werden. Man kennt eine ganze Reihe derartiger Farbstoffe, welche je nach der Anzahl der Sulfogruppen mehr oder weniger blaustichige Rot färben. Die aus den Basen erhaltenen Oxykörper sind bedeutend gelbstichiger und führen die Bezeichnungen Rosindulin G, 2 G usw. Die untenstehenden Formeln erläutern die wichtigeren Verbindungen und deren Bildungsweise.

1. Phenylamido-Phenyl-Naphthyl-Phenazoniumchlorid wird erhalten durch Schmelzen des Azofarbstoffes aus Anilin und α-Naphthylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin:

$-NH_2$ N— ‖ N

+ Anilin
+ Anilinsalz

100—130° 1 Stunde lang

N —NH— Cl N

„Phenyl-Rosindulin"
λ in Alkohol = 543,5; 503,2; 471,3.

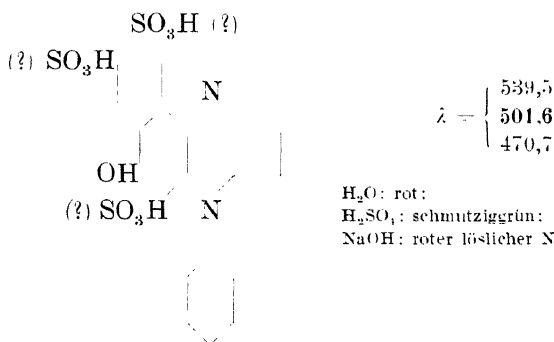
Azocarmin-Teig;
rote Paste oft mit Metallglanz; H_2SO_4: grün; NaOH: unverändert
D.R.P. 45370 (B.), *Frdl.* II. 202 und *Winther* II. 336.

[1]) Siehe D.R.P. 184381 (B.), *Frdl.* VIII. 884.

Das salzsaure Salz ist fast unlöslich und wird daher mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration in Sulfosäuren übergeführt. Man erhält z. B. die Disulfosäure von der Zusammensetzung $C_{28}H_{18}N_3(SO_3Na)_2$ durch Lösen des trockenen salzsauren Salzes in vier Teilen rauchender Schwefelsäure von $25^0/_0$ SO_3. Mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhält man die sehr schwerlösliche mono-Sulfosäure. Durch stärkere Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid entsteht die Trisulfosäure, deren Salze schön krystallisieren, und durch sehr energische Behandlung mit viel Oleum entsteht zuletzt die sehr leicht lösliche Tetrasulfosäure, welche sich in kalter $25^0/_0$iger Salzsäure vollständig löst[1]).

Die Disulfosäure des Phenylrosindulins, wie diese Verbindung der Einfachheit halber meist genannt wird, heißt im Handel Azokarmin G, $\lambda = \begin{cases} 543,5 \\ \mathbf{503,2} \\ 471,3 \end{cases}$, oder Rosazin *Poirrier*, die Trisulfosäure ist blaustichiger und heißt Azokarmin B, auch Rosindulin 2B bläulich (K). $\lambda = \begin{cases} 545,5 \\ \mathbf{504,0} \\ 473,2 \end{cases}$.

Abgesehen von der Wasserlöslichkeit sind die Eigenschaften dieser Farbstoffe sehr ähnlich dem Phenylrosindulin.

Beim Erhitzen des Azokarmin B mit Wasser auf 160—180° wird die Phenyl-Amidogruppe durch OH ersetzt, ähnlich wie z. B. die Naphthylamintrisulfosäure oder die Disulfosäure (1.3.6.8 resp. 1.3.6) glatt in die entsprechende Naphtholsulfosäure übergeht:

Rosindulin G und 2G

D.R.P. 67198 und 72343, *Frdl.* III. 346 und *Winther* II. 345. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch gutes Krystallisiervermögen aus und färben Seide mit schwacher Fluorescenz schön gelbrot an.

Das grundlegende D.R.P. der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* nennt neben der oben beschriebenen Darstellungsmethode der Rosinduline aus α-Naphthylaminazokörpern und deren Sulfosäuren noch eine ganze Anzahl von analogen Verfahren, nach denen man die gleichen Farbstoffe erhalten

[1]) Siehe den Anspruch des D.R.P. 58601 (B.) 2; *Frdl.* III. 329. Die Stellung der Sulfogruppen ist nicht bekannt.

kann. Es sind in dem schon genannten Patente 45370 noch 15 andere Verbindungen genannt, welche mit Anilin und salzsaurem Anilin verschmolzen, ebenfalls Rosinduline liefern. Ich nenne z. B. Anilidonaphthochinonanil, α-Naphthochinon, Oxy-α-Naphthochinon, Dibrom-α-Naphthol usw. Fast alle dort aufgeführten Körper geben zuerst beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin das Anilido-Naphthochinonanil, welches darauf in das Azin übergeht:

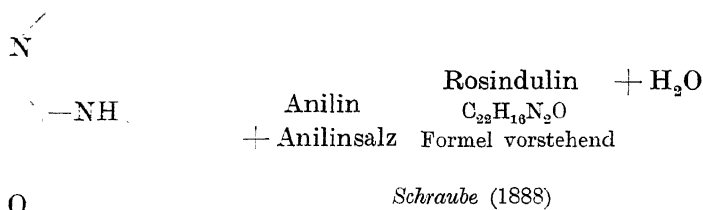
N

—NH

O

Anilin
+ Anilinsalz

Rosindulin + H_2O
$C_{22}H_{16}N_2O$
Formel vorstehend

Schraube (1888)

Otto Fischer hat zusammen mit *Hepp* den Reaktionsmechanismus dieser Azinsynthese ganz aufgeklärt und gefunden, daß unter Umständen auch das Naphthochinondianil oder das Anilidonaphthochinondianil als Zwischenprodukt entsteht[1].

Durch die Verwendung von Sulfosäuren des Naphthochinonaniles entstehen direkt ohne nachträgliche Sulfuration saure Azine. Auch die leicht herzustellenden Nitrosoverbindungen der Schäffersäure, sowie der R- und G-Säure und auch die daraus erhältlichen Azofarbstoffe, geben mit Anilin und Anilinsalz erhitzt saure Rosinduline, welche, von *Theodor Peters* erfunden, auf die *Badische Anilin- und Sodafabrik* übertragen wurden[2]. Nach der Bemerkung *Friedländer*s sollen diese Farbstoffe sehr alkaliempfindlich und daher technisch unbrauchbar sein, was im Widerspruch mit der Tatsache steht, daß die Patente 13 Jahre lang gehalten wurden.

Neben den Rosindulinen, welche wegen ihrer lebhaften Nuance noch immer, wenn auch, wie schon erwähnt, in geringem Maße in der Wollfärberei und im Zeugdruck verwendet werden, gibt es noch einige Azine dieser Gruppe (mit einem Auxochrom), welche eine gewisse Rolle spielen. Ich nenne das Neutralblau von *Witt*, welches aus Phenyl-β-Naphthylamin beim Erwärmen mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin entsteht, und welches schon 1882 von *O. N. Witt* beschrieben wurde. Dieser Farbstoff entsteht nach folgendem Reaktionsschema. Die Ausbeuten sind schlecht und der Farbstoff wird wegen seiner ungenügenden Echtheitseigenschaften kaum mehr verwendet:

[1] Siehe *Winther* II. S. 296 und besonders Ber. 21, 2621 (1888); Ber. 25, 2731 (1892), sowie Ann. 256, 233.
[2] D.R.P. 59180 und 64993 (1890); *Winther* II. S. 341 und *Frdl.* III. 341. u. Frdl. III. 343.

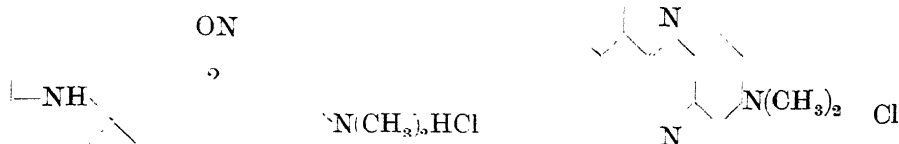
ON

—NH

N(CH$_3$)$_2$HCl

N

N(CH$_3$)$_2$ Cl

N

Dunkles bis violettes Pulver;
H_2O: violett; H_2SO_4: schmutzig-rötlich;
Alkohol: löslich; NaOH: violetter Niederschlag.

Neutralblau (C) und Bleu Neutre (M Ly)
D.R.P. 19224 (1882); *Frdl.* I. 277.

Die Reaktion erfolgt in konzentrierter Essigsäure und *Witt* hat das salpetersaure Salz an Stelle des salzsauren Salzes des Nitrosodimethylanilins vorgeschlagen. Auch andere Alkylamine sind genannt.

Es ist hier noch ein Farbstoff zu nennen, der trotz seiner mäßigen Echtheit und seines hohen Preises noch immer für besondere Zwecke in der Seidenfärberei in geringen Mengen Verwendung findet. Es ist dies das „Eurhodin", welches ausschließlich aus Naphthylgruppen aufgebaut ist und nach dem Vorhergesagten durch Erhitzen von α, α-Amidoazonaphthylamin mit salzsaurem α-Naphthylamin hergestellt wird.

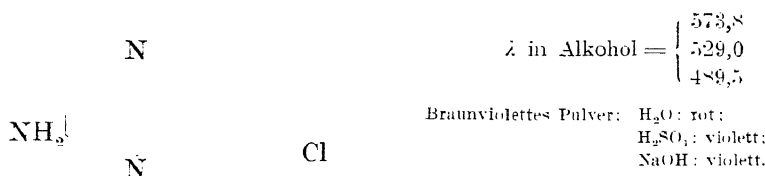
N

NH$_2$

N

Cl

λ in Alkohol = 573,8; 529,0; 489,5

Braunviolettes Pulver: H_2O: rot; H_2SO_4: violett; NaOH: violett.

oder $C_{30}H_{20}N_3Cl$
und wahrscheinlich auch
$C_{30}H_{21}N_4Cl$

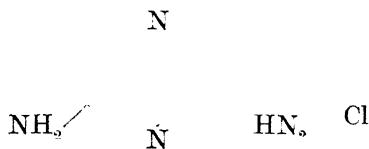
Naphthalinrosa — Magdalarot (DH)
D.R.P. 40868 (*O. N. Witt*); *A. W. Hofmann*: Ber. 2, 374, 412 (1869); *Frdl.* I. 276.

N

NH$_2$

N

HN$_2$

Cl

Das in diesem Patente genannte Verfahren ist mit dem obengenannten nicht identisch. *Witt* schlägt vor, daß man ein Gemisch von Naphthylendiamin, salzsaures α-Naphthylamin und Amidoazonaphthalin ohne Wasser auf 130—140° erhitzen solle. Auch ohne α-Naphthylamin oder mit Phenol als Lösungsmittel (3. Beispiel) sollen „reichlichere" Mengen Farbstoff entstehen?

Dieser Farbstoff wurde schon 1868 von *Schiendl* (Wien) beobachtet und später von *Witt*[1]) patentiert. Das Magdalarot wurde zuerst in Basel

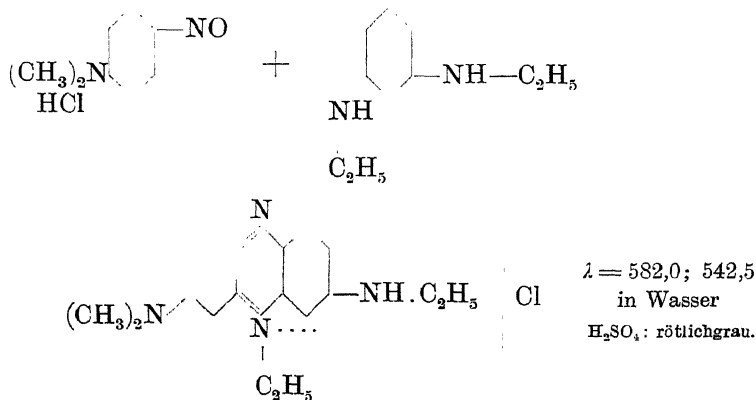
[1]) Über die Geschichte dieses Farbstoffes siehe auch Dr. *Richard Meyer*: Die Teerfarbstoffe, S. 364 ff.

von *Clavel*, darauf von *Scheurer-Kestner* fabriziert, aber es wurden nie große Mengen davon erzeugt. Die Ausbeuten sind außerordentlich schlecht, so daß noch heute bei einem Naphthylaminpreise von nur Fr. 1,80 das Kilogramm Farbstoff gegen 400 Fr. kostet. Es geht daraus hervor, daß man nur wenige Prozente an gereinigtem Farbstoff erhalten kann. Die Lichtechtheit ist, wie bei den meisten Azinen, etwas besser als bei den Triphenylmethanfarbstoffen, so daß man dieses schön fluorescierende Produkt in sehr geringer Menge zum Hellrosafärben von Seide verwendet. Die Konkurrenten des Naphthalinrosas sind die Phthaleïne und das Alizarinrubinol, welches in der letzten Zeit das Magdalarot fast ganz verdrängt hat. *Durand* und *Huguenin* in Basel stellen meines Wissens als einzige Firma diesen viel genannten, aber wenig gebrauchten Farbstoff her, der sich auch als Sensibilisator für bestimmte mir nicht bekannte Zwecke der photographischen Platten eignen soll.

Es wurde oben darauf hingewiesen, daß das technische Magdalarot aus zwei verschiedenen Farbstoffen besteht, nämlich aus einem Farbstoff, den wir als eigentliches Rosindulin (Eurhodin) bezeichnen können, und, wie aus der Formel hervorgeht, aus einem Naphthazoniumfarbstoff, den man als Diamido-Naphthazoniumchlorid bezeichnen muß. Es besitzt also im Gegensatz zu den bis jetzt besprochenen Farbstoffen der „Azoniumreihe" zwei Amidogruppen oder sogenannte Auxochrome. Dieser Farbstoff gehört demnach in eine ganz andere Klasse, nämlich in die große Familie der eigentlichen Safranine, welche nun erläutert werden sollen, und ich werde gelegentlich noch einmal auf das Magdalarot hinweisen müssen.

Man kennt neben den Phenylphenazoniumfarbstoffen auch Farbstoffe, welche als Alkyl-Phenazoniumfarbstoffe bezeichnet werden. Sie entsprechen dem Indulinscharlach (B) und werden durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf sym. Diäthyl-m-Phenylendiamin hergestellt:

$(CH_3)_2N$—[Benzolring]—NO · HCl + NH(C_2H_5)—[Benzolring]—NH—C_2H_5

$(CH_3)_2N$—[Azinring: N, N—C_2H_5]—NH . C_2H_5 Cl

$\lambda = 582,0;\ 542,5$ in Wasser
H_2SO_4: rötlichgrau.

Echtneutralviolett B

D.R.P. 59063 (C.), *Frdl.* III, 396.

Dieses Produkt färbt auf gebeizte Baumwolle ein lebhaftes Violett von guter Seifenechtheit, aber es wird nur wenig verwendet, weil die Triphenylmethanfarbstoffe der Violettreihe billiger sind.

Der Farbstoff könnte selbstverständlich seiner Konstitution nach auch zu den nun folgenden Safraninen gerechnet werden.

Safranine.

Diamidophenazoniumfarbstoffe, sowie deren Homologe.

(Phenosafranine, Naphthosafranine.)

Alle Safranine leiten sich von dem Phenyl-Phenazoniumchlorid ab und können durch weitgehende Substitution in die verschiedenartigsten Farbstoffe übergeführt werden. Der älteste Anilinfarbstoff, das *Perkin*sche Mauve, welcher den Anstoß zur Entwicklung der ganzen Farbenindustrie gegeben hat, ist ein Diamido-Phenazoniumfarbstoff, dessen Konstitution erst viel später als 1856 durch *Fischer* und *Hepp* aufgeklärt wurde[1]).

Das einfachste Safranin, meist Phenosafranin oder Safranin B genannt, von untenstehender Formel, ist das Analoge des Diamidophenazins und man muß es sich dadurch entstanden denken, daß die eine Stickstoffvalenz des Phenazins durch einen Phenylrest besetzt wird:

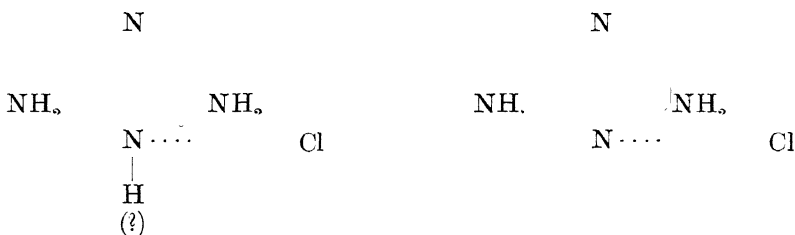
N

NH_2 NH_2

N···· Cl

|

H

(?)

Diamidophenazoniumchlorid

N

NH_2 NH_2

N···· Cl

Diamido-Phenyl-Phenazoniumchlorid oder Phenosafranin

$C_{18}H_{15}N_4Cl$, Base: $C_{18}H_{16}N_4O$.

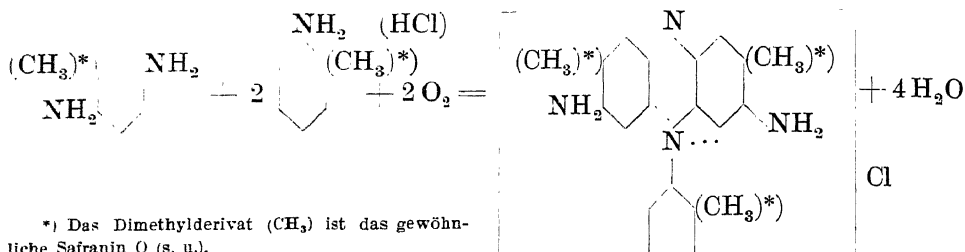
$\lambda =$ in Wasser: 5224, 5040; in Alkohol: 5333, 5030 (?).

Metallisch-grünglänzende Krystalle; in Wasser und Alkohol leicht löslich: rot mit grüner Fluorescenz; H_2SO_4: grün; NaOH: braunrot.

Das Phenosafranin wurde zuerst von *Nietzki* und fast gleichzeitig von *O. N. Witt* hergestellt[2]). Es entsteht durch verschiedene Reaktionen, aber nie in großer Ausbeute (ca. 35 bis 40%) z. B. beim Erwärmen von p-Phenylendiamin mit Anilin in Gegenwart von Luft:

[1]) Ber. 21, 2620 (1888); 26, 1194 (1893). Ausführliche Literatur siehe auch *Schultz*: Die Chemie des Steinkohlenteers; genaue Literaturangaben 3. Aufl., S. 336, Fußnoten 1 bis 3 und S. 337, Noten 1 bis 10.

[2]) Ber. 16, 466 resp. 871 (1883).

$$(CH_3)^* \cdot C_6H_2(NH_2)_2 + 2\, C_6H_4(NH_2)(HCl)(CH_3)^* + 2\,O_2 = \left[(CH_3)^* NH_2 \cdot C_6H_2 \langle {N \atop N \cdots} \rangle C_6H_2 \cdot NH_2 (CH_3)^* ;\; N\text{–}C_6H_4(CH_3)^* \right] Cl + 4\,H_2O$$

*) Das Dimethylderivat (CH_3) ist das gewöhnliche Safranin O (s. u.).

oder auch beim Oxydieren von Diamidodiphenylamin und Anilin mit Chromsäure. Man kann auch von Anilin und p-Phenylendiamin ausgehen und mit Chromsäure statt mit Luft oxydieren, was die beste Methode ist, die auch zur fabrikatorischen Gewinnung des gewöhnlichen homologen Safranins, des Tolusafranins dient. Die Varianten sind sehr zahlreich, haben jedoch nur wissenschaftliches Interesse. Dagegen sind die drei obengenannten Darstellungsarten je nach dem zu fabrizierenden Safranin technisch. Die freie Base ist im Gegensatz zu den Basen der Triphenylmethanfarbstoffe recht beständig. Sie wird durch Alkalien nicht gefällt, sondern muß aus dem Sulfat mit Ätzbaryt gewonnen werden. Beim wiederholten Umkrystallisieren aus Wasser, in welchem die Base in der Hitze mäßig leicht löslich ist, entsteht das Anhydrid, die Base ist in Alkohol leicht, in Äther fast unlöslich[1]).

Das Phenosafranin wird technisch in der gleichen Weise gewonnen wie das später eingehender zu behandelnde Safranin, so daß darauf verwiesen werden kann. Bis vor wenigen Jahren wurde Phenosafranin nicht technisch hergestellt, weil das Homologe, wie beim Fuchsin, in besserer Ausbeute, bei fast gleicher färberischer Eigenschaft herzustellen ist. Seitdem man aber gefunden hat, daß die wässerige Lösung des Phenosafranins die bemerkenswerte Eigenschaft hat, aktive Strahlen beim Entwickeln genügend benetzter photographischer Platten abzuhalten und auch die Emulsion zu desensibilisieren, wird dieser Farbstoff in technischen Mengen hergestellt, zur Ermöglichung der sogenannten Tageslichtentwickelung[2]). Das Phenosafranin ist sehr leicht in hervorragender Reinheit zu erhalten, weil sich sein salzsaures Salz durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Dieses Salz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem recht schwer löslich und wird durch überschüssige Salzsäure als grünmetallisch glänzende flache Nadeln ausgefällt, die mit salzsaurem Fuchsin verwechselt werden können. Unterscheidung durch die Farbenreaktion

[1]) *Beilstein*: 3. Aufl., IV., S. 1282.

[2]) Die Tageslichtentwickelung wurde durch *Lüppo-Cramer* eingeführt. Seine interessanten Mitteilungen über diesen Gegenstand finden sich in der Photographischen Rundschau und ausführlich in einem Berichte des „Wissenschaftlichen Laboratoriums der Trockenplattenfabrik Kranseder & Co. in München". Nachteilig ist das Anfärben der Gelatineschicht durch das Safranin. Siehe auch über Pinakryptol in der Photographischen Rundschau 1922, Heft 7, S 89 unter Dr. *E. König* und Dr. *Schuloff*. Ferner bei den Chinolinfarbstoffen.

in konzentrierter Schwefelsäure (grüne Lösung), Fuchsin schmutzig gelbbraun. Das Spektrum wird leicht mit dem Fuchsinabsorptionsspektrum verwechselt!

Das Homologe des Phenosafranin, das Safranin, O. T. G. extra, GGS, BOOO, GOOO, FF, Nr. 0 usw. usw., $\lambda = 539{,}0$, $503{,}2$ in Alkohol, ist im Gegensatz zum erstgenannten einst ein ziemlich bedeutendes Produkt gewesen, dessen Verwendung jedoch fast ebenso rasch zurückgegangen ist wie sie eingesetzt hatte. Man findet eine eingehende Beschreibung dieser Verhältnisse in *Johann Walters* Schrift: „Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation“, welche sich fast ausschließlich mit diesem Gebiete befaßt.

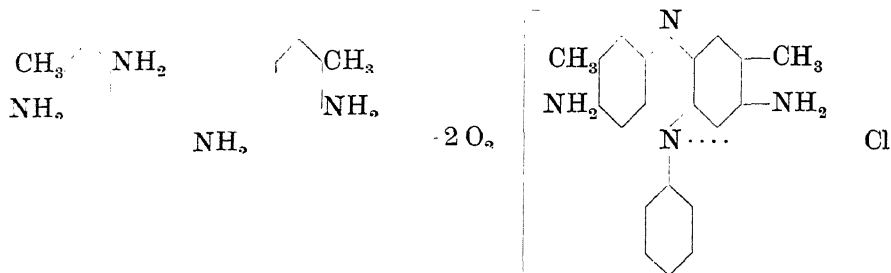
Die Literatur über dieses Produkt ist geradezu erstaunlich groß zu nennen, besonders in Anbetracht der Tatsache, daß das Safranin eigentlich nie eine überragende Bedeutung hatte und rasch von andern Produkten verdrängt wurde. Es liegt dies z. T. daran, daß in den 80iger Jahren des letzten Jahrhunderts *Nietzki, Witt, Bindschedler, Bernthsen* und viele der auch schon genannten Gelehrten sich sehr intensiv mit diesem Farbstoff beschäftigten. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet man in den Farbstofftabellen von *G. Schultz* unter diesem Farbstoff, es sind über 50 Zitate.

Das Safranin wird nur noch nach dem von *Johann Walter* beschriebenen Verfahren hergestellt, und wenige Firmen befassen sich noch mit dieser Fabrikation. Die Zeiten sind längst vorbei, wo man in die Büchse ein goldenes 20-Franken-Stück legte, um dem Färbermeister die Überzeugung von der Vortrefflichkeit des vorliegenden Farbstoffes so recht eindringlich vor Augen zu führen. Die Preise lassen meist gar keinen Gewinn mehr übrig.

Im Prinzip ist die Safraninfabrikation sehr einfach. Man benutzt die von *Nietzki* angegebenen Bedingungen, welche sich am besten bewähren. Diese bestehen in der gemeinsamen Oxydation eines Gemisches von p-Diamin mit mono-Amin. Man verwendet aus rein fabrikatorischen Gründen ein bestimmtes Gemisch von Anilin und o-Toluidin, weil dieses, wie bei der Fuchsindarstellung, die besten Ausbeuten gibt.

Die Darstellungsart ist bei *Walter* genau angegeben und ich habe jene ausgezeichneten Angaben in meinem Laboratoriumsbuche[1]) benutzt. Es ist dazu zu sagen, daß im Laboratorium die Oxydation am besten mit Manganschlamm aus der Saccharinfabrikation und Oxalsäure ausgeführt wird, während man im Betriebe mit Chromsäure resp. mit Ferrihydroxyd und Chromsäure operiert. Die Schlußoxydation wird unter Erhöhung der Temperatur auf 130° unter Druck im Eisenkessel vorgenommen, die Erfahrung hat diese Art, im Vergleich zur offenen Kochung, als überlegen erkannt.

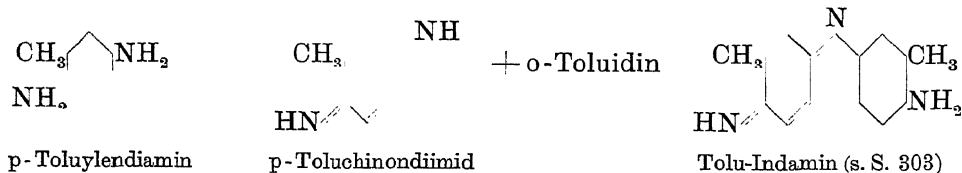
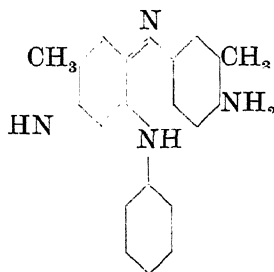
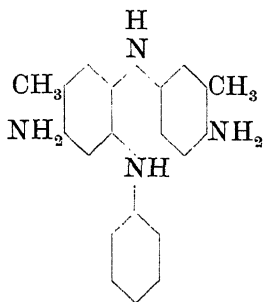
[1]) G. O. d. F.-Ch. 3. Aufl., S. 192 (1924).

CH_3 NH_2 NH_2 + CH_3 NH_2 NH_2 + 2 O_2 → [CH_3 NH_2 N N — CH_3 NH_2 ... Cl]

Safranin, $\lambda = 539{,}0$; $503{,}2$ in Alkohol
Dimethyl-Phenosafranin
Entdeckt von *Greville Williams*
E.P. Nr. 1000 (1859), E.P. Nr. 1238 (1859) *von Price.*

Das technische Safranin besteht nicht nur aus dieser Verbindung, sondern aus mindestens drei isomeren Körpern, wobei es nicht ganz sicher ist, ob nicht auch das Safranin, bestehend aus drei Toluidinresten, in größerer Menge vorhanden ist.

Das im Betriebe verwendete Gemisch von Anilin, o-Toluidin und p-Toluylendiamin wird während der Fabrikation jeweils hergestellt, indem man zuerst aus Anilin und o-Toluidin ein Gemisch von Amidoazotoluol, Amidoazobenzol und Anilin + o-Toluidin fabriziert. Dies geschieht durch Vermischen von Anilin + o-Toluidin mit Salzsäure und der nötigen Menge einer sehr konzentrierten Nitritlösung. Die sich bildenden Amidoazokörper werden nachher zu den entsprechenden p-Diaminen reduziert. Die Reduktion wurde zuerst mit Zinn ausgeführt, welches nach beendeter Reduktion mit Zinkstaub wiedergewonnen wurde und darauf in die Fabrikation zurückging. Später fand man es billiger, mit metallischem Eisen zu reduzieren und darauf das Basengemisch ohne Entfernung des Ferrosalzes direkt mit Chromsäure zu oxydieren. Bei dieser Oxydation, welche nach *Walters* korrekten Angaben auch mit Weldonschlamm bewirkt wurde, entsteht zuerst ein blaues Zwischenprodukt, ein Indamin von untenstehender Formel:

CH_3 NH_2 NH_2 → CH_3 NH HN + o-Toluidin → CH_3 N CH_3 HN NH_2

p-Toluylendiamin — p-Toluchinondiimid — Tolu-Indamin (s. S. 303)

Dieses Indamin lagert leicht und sehr rasch Anilin oder o-Toluidin an und geht unter Oxydation in eine neue Verbindung über, welche sich während der Fabrikation als dunkelblau gefärbte, fast unlösliche Substanz niederschlägt:

„Zwischenprodukt“

Nietzki: Ber. 28, 1354, 1578 (1895). Ferner *Jaubert, G. F.*: Ber. 28, 270, 508, 528 (1895).

Man findet auch bei *Nietzki* und *Jaubert* (siehe die Fußnote) die eingehende Diskussion über die Konstitution des Safranins, welches nach heutigen Anschauungen sicher unmöglich als einheitliche Verbindung betrachtet werden kann[1]).

Das Zwischenprodukt, entstanden aus dem di-Diphenylaminderivat geht erst durch ziemlich energische Oxydation in die Farbbase über. Formel siehe S. 324.

Das Tolusafranin, meist einfach Safranin benannt, stellt entweder ein rotbraunes Pulver dar, oder, besonders wenn es aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert wurde und zudem mit Natriumsulfid nach den Angaben von *Walter-J. R. Geigy* gereinigt ist, grünglänzende prächtige prismatische Nadeln, welche in der Farbe dem Fuchsin sehr ähnlich sind. Der Farbton des Farbstoffes ist Fuchsin gegenüber wesentlich gelber oder scharlachrot (Nr. 27 nach *Ostwald* gegenüber ca. 35 für Fuchsin). Safranin färbt gebeizte Baumwolle gut an und ist recht waschecht und auch etwas lichtechter als Fuchsin. Für andere Fasern als Kokos und Jute wird Safranin kaum verwendet, dagegen in bedeutender, wenn auch abnehmender Menge für Papier, wo seine Lichtechtheit genügt (Plakate). In den achtziger Jahren gingen ziemliche Mengen nach dem Balkan, wo die Strümpfe der Bulgarenfrauen damit gefärbt wurden. Mit dem Rückgange der malerischen Trachten dieser und anderer Volksstämme versiegte der gewinnbringende Export nach jenen Gegenden. Die einfacher zu färbenden und billigeren Direktfarben, sowie das damals auftauchende Primulin verdrängten das Produkt (siehe auch *J. Walter*, loc cit.).

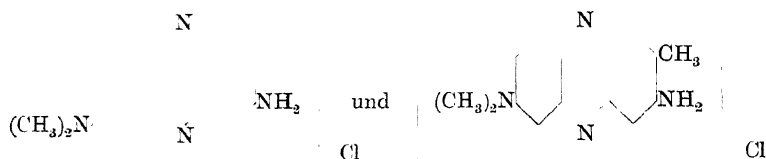
Safranin ist recht giftig, indem *Weil* gefunden hat, daß 0,05 g pro kg Hundekörpergewicht tödlich wirkt (Zitat nach *Grandmougin*, 4. Aufl., S. 352).

Durch Substitution der Amidogruppen durch Alkylgruppen und Arylgruppen entstehen, wie zu erwarten ist, blauere Farbstoffe, von denen einige eine gewisse Rolle spielen. Derartige Produkte werden, wenn es sich um Alkylderivate handelt, dadurch erhalten, daß man an Stelle des p-Toluylendiamins das p-Dimethylamido-Anilin verwendet, welches aus

[1]) Die Literatur findet man auch in *Richard Meyer*: Die Teerfarbstoffe, S. 466, 735, 1529, 1531, 1542, 1584, 1590.

dem p-Nitrosodimethylanilin glatt erhalten wird (siehe auch unter Methylenblau-Darstellung).

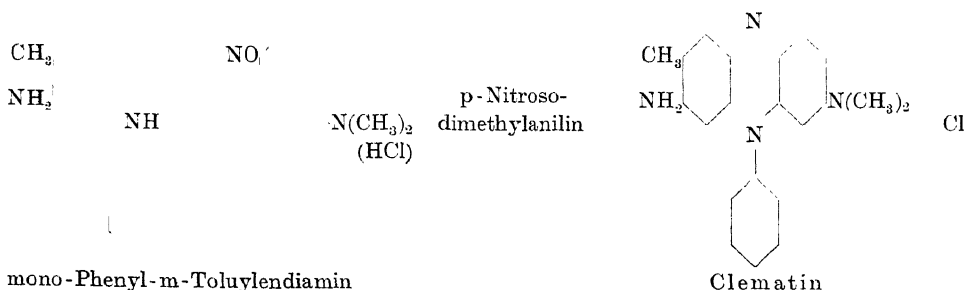
Man kennt das asymm. Dimethylsafranin, und das asymm. Dimethyl-Phenosafranin, beides violette basische Farbstoffe von mäßiger Lichtechtheit, welche den billigeren Säureviolett das Feld räumen mußten. Das as-Dimethylphenosafranin heißt im Handel Methylenviolett BN, das as-Dimethylsafranin ist unter dem Namen Safranin MN, Giroflé oder Clematin bekannt.

N N CH_3 $(CH_3)_2N$ NH_2 und $(CH_3)_2N$ NH_2 N N Cl Cl

Methylenviolett BN [1])
$\lambda = 555{,}2$; 516,5 in Alkohol
Literatur siehe *Ullrich* 1887
und *Schultz*, Tabellen

Methylenviolett MN,
Clematin (Gy.) oder
Giroflé D. H. [1])
$\lambda = 555{,}2$; 516,5 in Alkohol
Siehe über dessen Darstellung
J. Walter (Aus d. Praxis usw.) S. 300

Diese lebhaften und seifenechten Farbstoffe werden in beschränktem Maße noch im Baumwolldruck verwendet, wo ihnen aber in den Gallocyaninen und Gallaminfarbstoffen überlegene Konkurrenten entstanden sind. Die Fabrikation schließt sich sehr eng an jene des Safranins an und bietet nichts Unerwartetes.

Es ist jedoch auch möglich, derartige Alkyl- oder Aryl-Safranine durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin (oder Diäthyl) auf meta-Amidodiphenylamine zu erhalten, wodurch lebhafte rotviolette Farbstoffe entstehen. Sie wurden zuerst in dem D.R.P. 81963 (*Frdl.* IV, 412) beschrieben. Sie entstehen nach folgendem Schema:

CH_3 NH_2 NH NO $N(CH_3)_2$ (HCl) p-Nitroso-dimethylanilin N CH_3 NH_2 $N(CH_3)_2$ N Cl

mono-Phenyl-m-Toluylendiamin
D.R.P. 81963 M. IV. 412. 11 Beispiele.

Clematin

Es gelingt nach dieser Methode, nicht nur basische Safranine, sondern leicht auch Sulfosäuren herzustellen, welche z. T. im Handel anzutreffen sind. Interessant ist z. B. der Farbstoff aus p-Tolyl-p-Amido-o-Toluidin und Nitrosomethyl-benzylanilinsulfosäure. Das Rhodulinviolett von *Bayer* entsteht aus p-Monoäthylamido-o-Toluidin mit mono-Methyl-o-Toluidin und Anilin durch gemeinsame Oxydation nach dem Schema der Safranindarstellung. Das Produkt aus Nitrosodimethylanilin ist das rotstichigste Violett, jenes aus Nitrosodiäthylanilin ist rein rot, und das Rhodulin aus Nitrosomonoäthyl-o-Toluidin ist

[1]) Die Präparate, welche *Formánek* untersuchte, waren sicher identisch.

am gelbstichigsten. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch eine befriedigende Lichtechtheit und Seifenechtheit aus. Die Erfinder sind *Reyher* und *Heymann* bei *Bayer* in Elberfeld. Die Sulfosäuren werden in geringem Maße hergestellt und haben nachchromiert, oder besser auf chromgebeizte Wolle gefärbt, bemerkenswerte Echtheitseigenschaften. Sie gehören in die gleiche Klasse von Safraninsulfosäuren, wie die schönen Wollechtblau RL und BL von *Bayer*. (S. d.) Marke G (I): $\lambda = 541,0$; 504,0. B (II): $\lambda = 545,7$; 506,5. BB (III): $\lambda = 554,2$; 514,5. Auch Rhodulinrot G (I), Brillantrhodulinrot B (II) und Rhodulinviolett genannt.

Derartige Farbstoffe haben heute wenig technisches Interesse, dagegen sind sie vom wissenschaftlichen und historischen Standpunkt aus außerordentlich wichtig, weil sie die nächsten Verwandten des ersten Anilinfarbstoffes, nämlich des *Perkinschen* Mauveins sind. Es ist daher am Platze, sich etwas ausführlicher über diesen Farbstoff und seine Bedeutung zu äußern.

Das Mauveïn oder Perkins Mauve.

William Henry Perkin versuchte im Jahre 1856 durch Oxydation von Allyltoluidin das Chinin zu synthetisieren, erhielt jedoch an Stelle des gesuchten Alkaloides lediglich dunkelgefärbte wertlose Verbindungen, ohne bestimmte Zusammensetzung. Dagegen beobachtete er, daß das technische Anilin, ein Gemisch von Anilin und Toluidinen, unter den gleichen Bedingungen einen schwarzen pulvrigen Niederschlag ergab, den wir heute als Anilinschwarz oder dessen Zwischenprodukte bezeichnen (Emeraldin usw.). Aus diesem Niederschlag isolierte *Perkin* durch verschiedene Reinigungsoperationen einen Farbstoff, welchen er wegen seiner violetten Nuance Mauveïn benannte und der somit der erste Anilinfarbstoff überhaupt genannt werden darf, wenn wir von *Welters* Bitter (s. d.) absehen. Zuerst hielt *Perkin* seine Beobachtung geheim, nahm aber im gleichen Jahre am 26. August 1856 das englische Patent auf diese grundlegende Verbindung. Der rein violette Farbstoff erregte natürlich das Interesse aller Färber, und die Versuche, das Mauveïn darzustellen, waren sehr zahlreich. An Stelle des von *W. H. Perkin* vorgeschlagenen Bichromates wurden alle möglichen Oxydationsmittel verwendet, wie z. B. Chlorkalk, Permanganat, Braunstein, Kupferchlorid, Ferricyankalium u. a. m.

Die eingehende Schilderung dieser Verfahren und Ansprüche findet man in der ersten Auflage von *G. Schultz* und besonders in der erweiterten 2. Auflage. In der 3. Auflage ist dieses Kapitel stark gekürzt, und ich benutze z. T. die 2., z. T. die 3. Auflage. Die Originalberichte über das Mauvein findet man dagegen in *Dinglers* Polytechnischem Journal vom Jahre 1862, Bd. **164**, S. 206, wo *A. Schlummberger* genaue Angaben über die Fabrikationsweise in der längst liquidierten Farbenfabrik von *Müller & Co.* in Basel macht. Weitere Literaturnachweise findet man besonders in *Schultz*, sowie in den Jahresberichten für Chemie von 1873 und an vielen anderen Orten.

Zur Gewinnung des Mauveïn versetzt man eine sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Anilin und Toluidin mit so viel Bichromat, daß die Bichromate der Aminbasen und neutrales schwefelsaures Kali entstehen. Innerhalb 12 Stunden bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird. Darauf reinigt man das Mauveïn

zuerst durch erschöpfende Extraktion des erhaltenen Produktes mit Benzol und gewinnt aus dem Rückstand durch Behandeln mit Alkohol in der Hitze das reinere Mauveïn[1]).

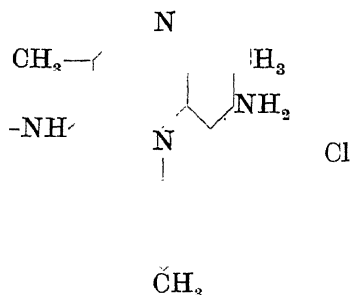
Das Mauveïn krystallisiert in der Form seines salzsauren Salzes in goldig glänzenden Nadeln. Die beiden Präparate, welche *W. H. Perkin Georg Lunge* zu Handen der Sammlung der eidgen. techn. Hochschule übergeben hat, stellen einerseits eine schwarzviolette pulvrige Masse dar (Fabrikation 1859) und anderseits schöne Krystalle, wie oben angegeben (Fabrikation aus dem Jahre 1861). Die Zusammensetzung des Mauveïns ist $C_{27}H_{24}N_4HCl$. Chemisch ist das Mauveïn jedenfalls ein phenyliertes Tolusafranin von der Konstitution:

N

CH_3— CH_3

-NH- NH_2

N Cl

CH_3

Mauveïn (*Perkins* Mauve):
Rosolan (P), Chromviolett, Mauvedye, Anilinpurpur, Purpurin, Phenamin, Lydin, Tyralin, Phenamein, Indisin usw.

λ in Wasser = **5438**, 5430, **5373**;
gemessen am Original-Präparate *Perkins* vom Jahre 1861. Die Banden sind nicht besonders scharf. Ein Präparat, welches ich in Zürich herstellen ließ, zeigt fast identische Banden.

Perkin 1856, E.P. 1984 (1856); 1307 (1860) $C_{27}H_{24}N_4(HCl)$ nach *G. Schultz*, 3. Aufl., S. 336.

Die Ausbeuten an gereinigtem Farbstoff sind sehr schlecht, keine 5 % der theoretisch möglichen Menge, weil der größte Teil der Aminbasen in Anilinschwarz oder ähnliche Verbindungen übergeführt wird. Es erfüllt uns mit Bewunderung, daß der junge *Perkin* die geringen Mengen reinen Farbstoffes überhaupt bemerkte, denn auch andere bedeutende Forscher hatten sicher das Mauveïn schon wiederholt in Händen[2]). Die überlegene Beobachtungsgabe *Perkins* verhalf ihm später, wie bekannt ist, noch zu anderen ebenso großen Erfolgen, und die Auffindung des künstlichen Alizarins, der Zimtsäuresynthese und der magnetischen Drehung des polarisierten Lichtes durch organische Verbindungen legt uns die Frage vor, weshalb *Perkin* keinen technischen Erfolg hatte. Diese Frage ist in der allgemeinen Einleitung zu beantworten versucht worden (s. S. 16).

Das Mauveïn wurde während mehrerer Jahre fabrikatorisch erzeugt und trotz seines auch für damalige Zeiten phantastischen Preises von 30—50 L. St. pro kg von den Seidenfärbern viel verwendet, weil man mit keinem anderen Farbstoffe so lebhafte Violettöne erzeugen konnte. Daß die Auffindung des Mauveïns die Entdeckung des Fuchsins durch *Verguin* verursachte, wurde schon wiederholt erwähnt.

[1]) Die von *Schlummberger* angegebene Fabrikationsweise wurde von *Schultz* in der 2. Auflage seiner „Chemie des Steinkohlenteers" auf S. 792—795 vollständig wiedergegeben.

[2]) *Runge* (1835); Moniteur Scientifique (1863), S. 533—534; *Fritzsche* und *Beißenhirtz*, Journ. f. pr. Chemie 1840, S. 44 (XX).

Gegenwärtig wird das Mauveïn nur noch aus Pietät in England hergestellt, wo man damit die violetten Briefmarken färbt. Die alten etwas stumpf-violetten 1-Penny-Marken mit dem Bildnis der Königin Viktoria sind mit technisch unreinem Mauveïn gefärbt. *Poirrier* in Saint-Denis fabriziert gegenwärtig (1926) das Mauveïn nicht mehr.

Neben dem Mauveïn kennt man verschiedene analog zusammengesetzte basische Farbstoffe, von denen der Vollständigkeit halber das *v. Weinberg*sche Indazin genannt sei. Dieses entsteht nach der gleichen Reaktion wie das auf S. 327 besprochene Rhodulinviolett, ist aber im Gegensatz zu diesem ein Alkyl-Aryl-Substitutionsprodukt, welches folgende Reaktionsgleichung hat:

NO

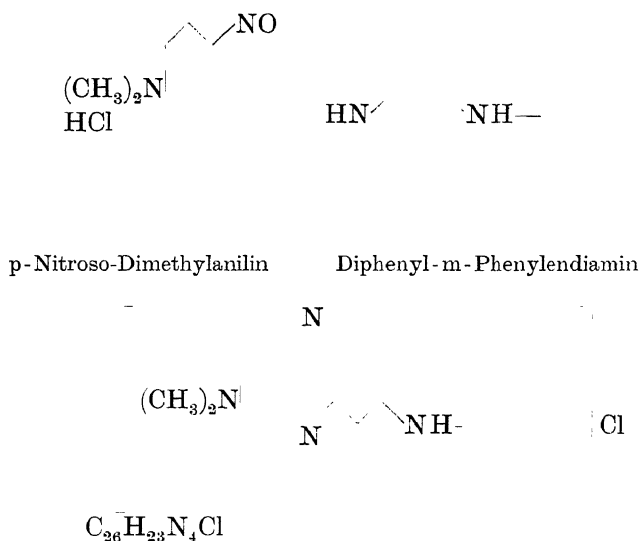
$(CH_3)_2N$
HCl

HN NH—

p-Nitroso-Dimethylanilin Diphenyl-m-Phenylendiamin

N

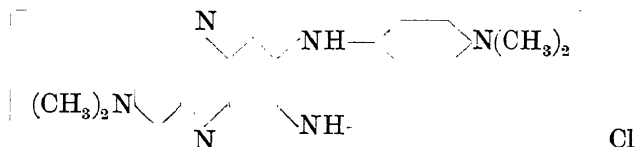
$(CH_3)_2N$ N NH- Cl

$C_{26}H_{23}N_4Cl$

Indazin, *Weinberg* 1888
$\lambda = 593{,}5$; 555,0 in Wasser
D.R.P. 47549, *Frdl.* II. 181.

Das Indazin enthält nach den Untersuchungen *O. Fischers* noch einen zweiten Farbstoff, nämlich ein Triphenyl-Tetramethyldiamido-Phenazoniumsalz von der Formel

N NH— $>N(CH_3)_2$

$(CH_3)_2N$ N NH- Cl

$C_{34}H_{33}N_6Cl$

O. Fischer und *Hepp*: Ber. **24** (1891), **26** (1893), **28** (1895), an verschiedenen Stellen.

Diese Farbstoffe zeichnen sich durch bemerkenswerte Waschechtheit und Alkali und Säureechtheit aus, und auch die Lichtechtheit ist gegenüber den bis jetzt erwähnten Azinen deutlich gesteigert. Diese Produkte leiten zu den Wollechtblau von *Bayer* über, die wir nachher besprechen werden.

Es muß noch erwähnt werden, daß man aus dem Ditolylmetaphenylendiamin und Nitrosodimethylanilin das Homologe des Indazins oder das Metaphenylendiaminblau (auch Diphenblau (A)), $\lambda = 549{,}0$, erhält, welches in dem oben erwähnten D.R.P. ebenfalls beansprucht ist[1]). Aus der β-Dinaphthyl-m-Phenylendiamindisulfosäure entsteht in analoger Weise das von *E. Elsässer* 1892 entdeckte Naphthazinblau[2])

Ein dem Metaphenylendiaminblau sehr ähnlicher Farbstoff ist das seit langer Zeit bekannte Baslerblau von der Konstitution:

NH—⟨⟩CH$_3$

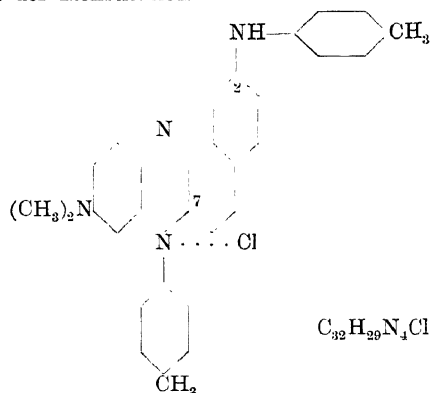
2

N

$(CH_3)_2N$ 7

N · · · Cl

CH_3

$C_{32}H_{29}N_4Cl$

J. Annaheim, D.R.P. 40886 (1886), *D. H. Frdl.* I. 278.

Das Baslerblau entsteht durch die Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf 2.7-Ditolylnaphthylendiamin. Man erhält aus diesem Farbstoff auf gebeizte Baumwolle recht lichtechte blaue Töne, und der Farbstoff gibt eine Leukoverbindung, welche sich auf der Faser ziemlich gut fixiert und darauf reoxydiert (Küpenbildung, analog dem Alizarinblau).

Man hat später gefunden, daß man auch auf etwas anderem als dem unter Mauveïn angegebenen Wege wertvolle Azinfarbstoffe erhalten kann, wenn man von komplizierten m-Diaminen ausgeht und diese nicht mit Nitrosodialkylaminen, sondern mit arylierten p-Diaminen zusammen oxydiert. Derartige Farbstoffe sind seit längerer Zeit bekannt, ich nenne das dem Mauveïn entsprechende Rosolan O oder Methylheliotrop O, $\lambda = 555{,}0$ in Wasser, welches durch gemeinsame Oxydation von p-Amidodiphenylamin, Anilin und o-Toluidin erhalten wird. Es entsteht dabei das um zwei Methylgruppen ärmere Mauveïn, welches ganz ähnliche Farbtöne wie das Mauveïn liefert. Wenn man dagegen an Stelle des p-Amidodiphenylamins dessen Sulfosäure nimmt und statt der beiden Monoamine Anilin und o-Toluidin eine m-Diarylamido-Naphthalinsulfosäure, dann entstehen sehr komplizierte Naphthazine, welche bemerkenswerte Eigenschaften haben.

Die ersten technisch wichtigen Naphthazine waren die dem Magdalarot analogen zweimal arylierten Azine, welche unter dem Namen Walkblau oder Naphthylblau, ($\lambda = 616{,}2$; $558{,}0$ in Wasser), schon in den Jahren 1890/91 von *Kalle* in den Handel gebracht wurden. Derartige arylierte Farbstoffe werden in befriedigender Ausbeute dadurch erhalten, daß man die Reaktionstemperatur bei der Darstellung der Phenylrosinduline höher wählt, wodurch nachträgliche Arylierung eintritt, eine Reaktion, welche beim Fuchsin

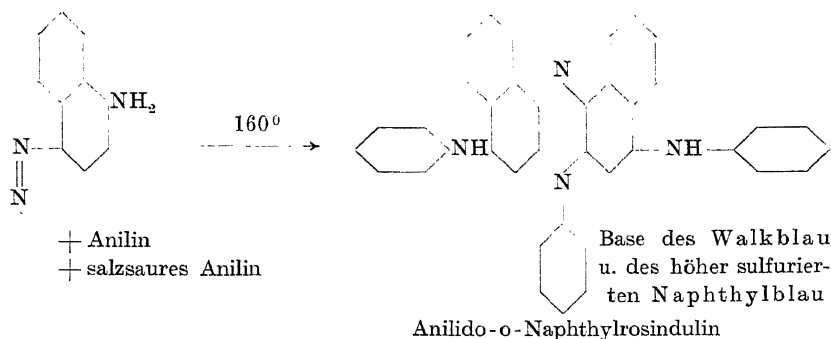
[1]) D.R.P. A. A. 3123, Agfa III. 327. [2]) D.R.P. 77227, *Dahl, Frdl.* III. 324.

ja seit vielen Jahren wohlbekannt ist. Diese blauen Verwandlungsprodukte wurden zuerst von *O. Fischer* und *Hepp* (Ann. **262**, S. 238) als Nebenprodukte beobachtet. Sie werden zu Hauptprodukten bei Temperaturen um 150—170° unter Verwendung von Phenol oder Anilin als Schmelzmittel:

NH_2 N=N 160° NH NH N N

+ Anilin
+ salzsaures Anilin

Base des Walkblau u. des höher sulfurierten Naphthylblau

Anilido-o-Naphthylrosindulin

Kalle & Co., D.R.P. 62179 (1891), K. III. 349; 63181 K. III. 350.

Die Produkte sind, je nachdem sie aus Anilin oder Toluidin-azo-α-Naphthylamin hergestellt werden, röter oder blauer. Sie heißen Walkblau (verschiedene Bezeichnungen), λ in Wasser: **558,1** und 616,2;

Indocyanin BF (A) λ in Wasser = 559,5.

Brilliantwalkblau (C.) λ in Wasser = **553,7** und 605,8;
Wollblau R (A.) λ in Wasser = **546,5** und 597,5;
Säurereinblau R (G.) λ in Wasser = 553,7; 602,7.

Die drei letztgenannten sind aber wahrscheinlich Triphenylmethanfarbstoffe (siehe Säurereinblau R (G.) auf Seite 257).

Der Patentanspruch der Firma konnte sich nicht auf die Darstellung des obigen Körpers beziehen, weil diese Reaktion schon vorher von *Fischer* und *Hepp* erkannt worden war. Dagegen erhielt *Kalle* den Patentschutz für die Sulfuration derartiger Azine, weil dadurch neue und wertvolle saure Farbstoffe erhalten werden. Bemerkenswert ist ferner, daß durch die höhere Schmelztemperatur an Stelle des Phenyl-Naphthyl-Farbstoffes hauptsächlich der Dinaphthylfarbstoff entsteht, welcher sich darauf noch aryliert. Nicht nur auf diesem Wege können derartige Produkte erhalten werden, sondern auch durch Schmelzen von salzsaurem 1-Naphthylamin mit Anilin und dem sogenannten Nitroso-β-Naphthylamin von *Illjinsky*[1]). Je nach der Intensität der Sulfurierung, welche sehr leicht eintritt, entstehen mehr oder weniger lösliche und mehr oder weniger blaustichige Töne.

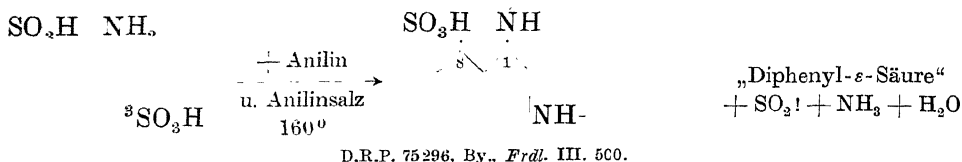
Ebenfalls blaue Azine von guter Echtheit entstehen durch gemeinsame Oxydation von m-Naphthylendiaminen mit p-Amidodiphenylaminen. Wichtig sind vor allem die beiden Wollechtblaumarken von *Bayer*, welche verhältnismäßig leicht in befriedigender Ausbeute erhältlich sind. Man verwendet als m-Naphthylendiaminderivat die aus der Naphthylamindisulfosäure 1.3.8 leicht erhältliche 1.3-Diphenyldiamido-8-Sulfosäure, welche man darauf in ganz schwach ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von etwas Kupfersalz mittels Luft mit der p-Amido-Diphenylaminsulfosäure „zusammenoxydiert".

1. 1.3-Diphenyldiamido-8-Naphthalinsulfosäure:

Diese interessante Sulfosäure wird durch Erhitzen der sogenannten Amido-ε-Säure mit Anilin und Anilinsalz auf 160° gewonnen:

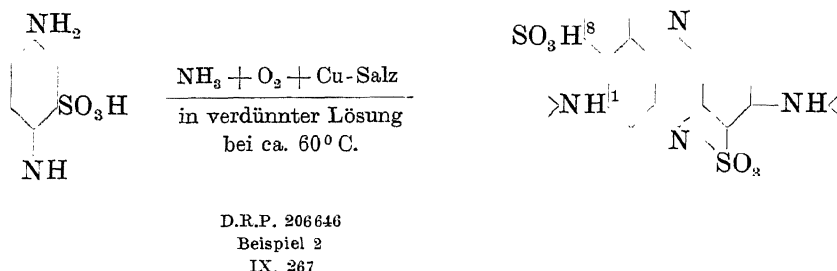
[1]) Ber. **17** 391 (1884), erhalten aus Nitrosonaphthol mit Ammoniak, eigentlich ein Imino-Oxim.

SO_3H NH_2 — + Anilin u. Anilinsalz 160° → SO_3H NH (8, 1) $^3SO_3H$ NH- „Diphenyl-ε-Säure“ + SO_2! + NH_3 + H_2O

D.R.P. 75296, By., *Frdl.* III. 500.

Es ist wichtig, daß die zur Verwendung kommende Disulfosäure möglichst rein und salzfrei sei.

2. Dieses sehr unbeständige Zwischenprodukt wird ohne weiteres z. B. mit p-Amidodiphenylaminsulfosäure in Gegenwart von Kupferoxydammoniak mit Luft oxydiert:

NH_2, SO_3H, NH — NH_3 + O_2 + Cu-Salz / in verdünnter Lösung bei ca. 60° C. → SO_3H^{8} N >NH^{1} N —NH< SO_3

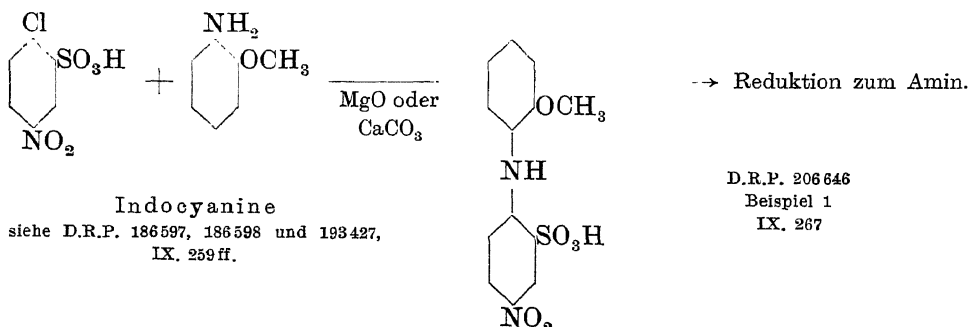
D.R.P. 206646
Beispiel 2
IX. 267

Wollechtblau BL (By.)
λ in Wasser: 578,5, sehr scharf.
Das Methylderivat aus der Nerolsäure λ = 586,5.

Der Farbstoff fällt chemisch rein aus, er ist schön krystallisiert. Der Niederschlag enthält Calciumsalze, die in dem Wasser bei der Oxydation enthalten sein müssen.

Die Marke Wollechtblau GL (λ in H_2O = 582,0 resp. 591,0) wird durch gemeinsame Oxydation des gleichen Naphthalinderivates mit der Methoxy-p-Amidodiphenylaminsäure gewonnen. Diese Sulfosäure entsteht wie die erstgenannte Sulfosäure, nur verwendet man statt des Anilins das o-Anisidin:

Cl, SO_3H, NO_2 + NH_2, OCH_3 — MgO oder $CaCO_3$ → OCH_3, NH, SO_3H, NO_2 → Reduktion zum Amin.

Indocyanine
siehe D.R.P. 186597, 186598 und 193427, IX. 259ff.

D.R.P. 206646
Beispiel 1
IX. 267

Die beiden Wollechtblaumarken B und G zeichnen sich durch ausgezeichnete Löslichkeit aus. Sie färben Wolle in lebhaften, an die Anilin-

blau erinnernden Tönen an und sind, auf chromierte Wolle gefärbt, gut walk- und befriedigend wasserkochecht. Die Lichtechtheit grenzt an jene des Alizarinsaphirol! Die Abendfarbe läßt bei der B-Marke etwas zu wünschen übrig, da der Farbton ins Rote geht[1]). Trotz der geringen Ausbeuten, welche nur ca. 55 $^0/_0$ betragen (?), sind diese Farbstoffe wegen der großen Stärke des reinen Produktes durchaus konkurrenzfähige Walkblau, welche in ziemlichen Mengen in der Wollechtfärberei gebraucht werden. Die Zusammensetzung der anderen Wollechtblaumarken ist mir nicht bekannt, vielleicht sind es die schon besprochenen Walkblau von *Kalle.*

Induline und Nigrosine.

Wir haben gesehen, daß die Firma *Kalle* ihre wichtigen Walkblau dadurch erhielt, daß sie die bereits bekannten roten Azine, genannt Rosinduline, oder Azocarmine etwas anders fabrizierte, wodurch an Stelle der roten Töne blaue traten. Es war schon lange bekannt und von *Coupier* im Jahre 1867 sowie von *Caro* etwas vorher (1863) beobachtet, daß beim Schmelzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin interessante dunkelblaue basische Farbstoffe entstehen, welche man als Induline bezeichnet. Diese in Wasser unlöslichen Körper können in Alkohol leicht gelöst werden, sie heißen daher spritlöslich. Wenn man die freien Basen durch sachgemäße Umsetzung der salzsauren Salze herstellt, dann erhält man die fettlöslichen (auch paraffinlöslichen) Induline.

Durch Sulfuration des salzsauren Salzes (es ist nicht nötig, zu dieser Operation die freie Base herzustellen) entstehen die wichtigen wasserlöslichen Induline, auch Echtblau, Solidblau, Baumwollblau usw. genannt.

Es ist natürlich möglich, auf sehr viele Arten das Indulin herzustellen. Folgender Ansatz gibt ein befriedigendes Indulin:

Die Apparatur besteht aus einem emaillierten Kessel von z. B. 300 Liter Inhalt, die Heizquelle ist ein einfaches Ölbad. In dem Kessel ist ein Rührwerk aus einem Holzbalken mit eingeklemmten Glasstäben angebracht, der Deckel ist vorteilhaft verbleit und mit einem kleinen Flaschenzug abnehmbar.

Man gibt in den Kessel 120 kg Anilin und 30 kg konz. Salzsäure, sowie bei 30° eine sehr konzentrierte Lösung von 15 kg Natriumnitrit. Innerhalb dreier Stunden steigert man die Temperatur auf 50° und stellt darauf das Rührwerk ab. Man entfernt die wässerige Schicht, welche sich wegen der großen Kochsalzkonzentration unten befindet, mittels eines Hebers aus Bleirohr oder Glas und wäscht das ölige Amidoazobenzol einigemal mit etwas Wasser, um das Salz zu entfernen. Es ist natürlich auch möglich, die gewünschte Menge Amidoazobenzol auf irgendeine andere Weise zu fabrizieren.

Man gibt nun zu dieser Menge Amidoazobenzol + Anilin noch einmal 40 kg Anilin und 20 kg konz. Salzsäure, worauf man den Kessel verschließt und ein Destillationsrohr anbringt. Darauf heizt man den Kessel sehr vorsichtig innerhalb dreier Stunden auf 120°, bei welcher Temperatur reichlich Wasser, vermischt mit wenig Anilin, abdestilliert. Man läßt das Rührwerk ununterbrochen gehen. Im Laufe von weiteren 3 Stunden geht man auf 183°, wo nun das Anilin in reinem Zustande abdestilliert. Das wasserfreie Anilin wird immer wieder in den Reaktionskessel in Portionen von 2 bis 5 kg zurückgegossen

[1]) Durch Mischen der R- und G-Marke behebt man diesen Übelstand.

Man heizt den Kessel im ganzen während dreier Stunden (auch etwas mehr oder weniger lange) immer auf 183°. Darauf löscht man das Feuer und versetzt, sowie die Temperatur auf ca. 160° gefallen ist, vorsichtig mit 30 kg Eis oder kaltem Wasser. Die flüssige Schmelze wird nach dem Erkalten auf 100° in eine Holzkufe abgezogen, darauf mit ca. 80 Liter Wasser vermischt und nun mit 60 kg konz. Salzsäure angesäuert. Die salzsaure Indulinbase fällt als krümelige schwarzblaue Masse aus, während das Anilinsalz in Lösung geht. Die ganze inhomogene Mischung wird nun einfach in eine Kupferzentrifuge gebracht und die salzsaure Base mit Wasser in der Zentrifuge ausgewaschen. Das Anilin wird regeneriert. Man erhält aus diesem Ansatz ungefähr 35 kg trockenes salzsaures Salz.

Obschon eine sehr große Zahl von Untersuchungen vorgenommen wurden, so steht doch nicht ganz fest, welcher Art die genaue Konstitution der Induline ist. Sicher sind die erhaltenen Farbstoffe nicht einheitlich, sondern bilden ein fast untrennbares Gemisch verschiedener sehr ähnlicher Körper. Je nach der Intensität der Schmelze, das heißt je nach dem verwendeten Anilinüberschuß und der Reaktionsdauer, entstehen etwas rötere oder grünstichigere Blau. Man hat mit ziemlicher Sicherheit folgende Basen aus der Schmelze isoliert:

1. Anilido-Phenyl-Phenosafranin:

N
NH
NH
$-NH_2$
N
—Cl

$C_{30}H_{24}N_5Cl$

2. Anilido-diphenyl-Phenosafranin:

N
—NH
—NH
—NH—
N
—Cl

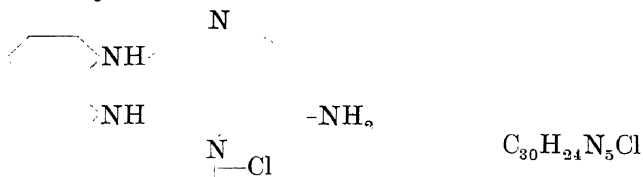
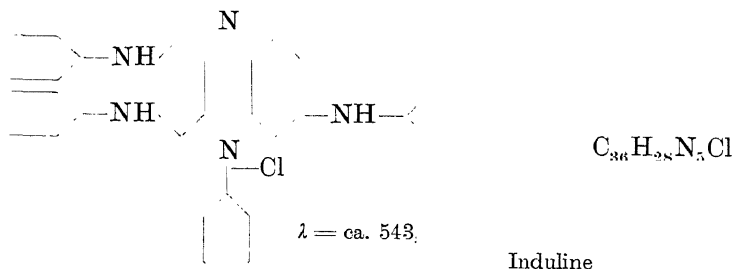
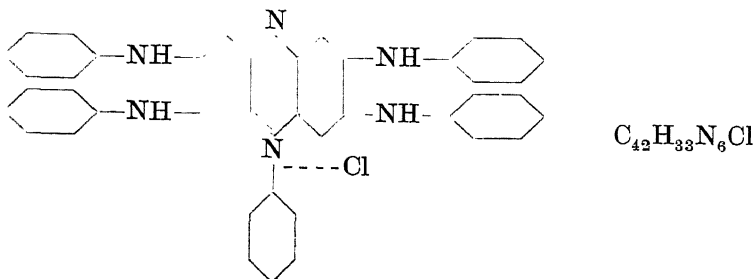
λ = ca. 543.

$C_{36}H_{28}N_5Cl$

Induline

3. Dianilido-diphenyl-Phenosafranin:

N
—NH—
—NH—
—NH—
-NH-
N
----Cl

$C_{42}H_{33}N_6Cl$

Diese salzsauren Salze zeichnen sich wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser dadurch aus, daß sie mit wässeriger Natronlauge nur sehr langsam in die freien Basen übergehen. Diese Umsetzung kann durch sehr feine Verteilung (Desintegration in der Perplexmühle) sehr beschleunigt werden. Wenn billiger Industriesprit zur Verfügung steht, dann ist es vorteilhaft, die Umsetzung mit alkoholisch-wässeriger Natronlauge in der Mischtrommel vorzunehmen unter Mitwirkung von einigen eisernen „Mahlkugeln". Die Umsetzung ist unter diesen Bedingungen in 24 Stunden quantitativ. Der Alkohol kann mit geringen Verlusten regeneriert werden. Die freie Base sowie das salzsaure Salz lösen sich reichlich in Alkohol auf und werden, besonders das Chlorhydrat, in Mischung mit Kolophonium zur Herstellung von sogenannten Spritlacken viel verwendet. Die Zinnkapseln der französischen Rotweine sind oft mit diesen Farbstoffen gefärbt (Bordeaux). Die freie Base dagegen ist in Wachs, Ozokerit und Paraffin leicht löslich und dient zur Herstellung von Wachsfarben (Kerzen, Wichsen u. a. m.). Obschon es möglich ist, Seide und Wolle direkt mit dem salzsauren Salze zu färben, wenn man den Farbstoff vorerst in Alkohol löst (Spritblau), wird dieses Produkt in begrenztem Maße nur im Kattundruck verwendet. Man löst es zu diesem Zwecke in Acetin (Acetinblau, Druckblau usw.), dem technischen Azetylderivat des Glycerins, erhalten aus Eisessig und Glycerin durch Kochen. Die Baumwolldrucke sind mäßig lebhaft, dagegen gut seifenecht und auch befriedigend lichtecht. Mit basischen Braun (Chrysoidin, Bismarckbraun) erhält man schwarze Spritlacke, die aber gegenüber den Nigrosinlacken heute keine große Bedeutung mehr haben.

Die wasserunlöslichen Induline gehen beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure mit Leichtigkeit in verschiedene Sulfosäuren über, welche unter zahlreichen Namen im Handel anzutreffen sind.

Die Sulfuration erfolgt nach den gleichen Prinzipien, wie ich sie unter Anilinblau eingehend beschrieben habe. Die schwach sulfurierten Marken werden durch Mischen des feinpulverisierten Chlorhydrates mit der $4^1/_2$- bis 5fachen Menge Monohydrat erhalten. Die Sulfurationstemperatur beträgt 25 bis 38°. Die so erhaltenen Sulfosäuren sollen sich nicht in saurem Wasser, dagegen in verdünntem Ammoniak klar lösen. Sie ziehen gut auf Zinnphosphat beschwerte Seide (Solidblau Z, Seidenblau, Solidblau SO usw.); $\lambda = 587{,}0$. Die höher sulfurierten Induline werden auf gleiche Art gewonnen, nur geht man mit der Temperatur gegen 77°. Die Aufarbeitung erfolgt durch Eingießen in Wasser, wenn nötig unter Kochsalzzusatz. Das wasserlösliche Indulin wurde von *Coupier* erfunden, eine Erfindung, welche uns so selbstverständlich erscheint, daß wir meist gar nicht daran denken, daß der Gedanke, unlösliche Farbstoffe durch Sulfuration in wasserlösliche überzuführen, eine Epoche in der Farbenchemie bedeutet.

Es sind noch verschiedene Solidblau patentiert worden, welche nach ähnlichen Verfahren hergestellt werden, Sie werden nach ganz gleichen Reaktionen gewonnen wie die Induline, und die vorgeschlagenen Prozesse unterscheiden sich meist nur dadurch, daß man etwas mehr salzsaures Anilin und weniger Anilin als *O. N. Witt* angegeben hat[1]), verwendet (Indaminblau von *E. Ullrich*)[2]).

[1]) Ber. 20, 1538 (1887).

[2]) D.R.P. 50534; *Frdl.* II. 195. 2 Teile Amidoazobenzol, 2,4 Teile Anilinsalz und 5,7 Teile Anilin; Schmelztemperatur 140°. Als Erfinder wird im Patent 50534 im Gegensatz zu der Bemerkung *G. Schultz'* *Homolka* angegeben.

Auch andere Azinblau dieser Klasse sind angegeben worden, z. B. das Indophenin von *Elsässer* (1886)[1], auch das Parablau von *Istel*[2]) gehört hierher. Beide verwenden statt des Anilins bei der Schmelze das p-Phenylendiamin oder sie schlagen vor, daß man das fertige Solidblau (Indulin) mit p-Diamin schmelzen solle. Auf andere blaue Farbstoffe kann hier nicht eingegangen werden, sondern es muß auf die Patentliteratur verwiesen werden. Alle sind von *Istel* entdeckt und in dem D.R.P. 55532 und 58345 beschrieben. Gegenüber dem altbekannten Indulin haben diese Varianten jedoch nur ganz untergeordnete Bedeutung.

Das Indulin hat trotz starker Konkurrenz seinen Platz gut behauptet, weil die damit erhaltenen Färbungen auf Seide und Baumwolle (Tanninbeize) ziemlich echt sind. Für Wolle hat der Farbstoff keine große Bedeutung mehr, weil die billigen Azofarbstoffe vorteilhafter sind.

Nigrosine.

Während die Konstitution der Induline mit ziemlicher Sicherheit bekannt ist, kann das gleiche nicht von den sogenannten Nigrosinen gesagt werden, welche sich auf ganz ähnliche Weise wie die Induline herstellen lassen. Man hat auch vermutet, daß die Nigrosine in Beziehungen zum Anilinschwarz stehen, aber Genaueres ist nicht bekannt. Die große technische Bedeutung dieser Farbstoffe rechtfertigt es jedoch, etwas näher darauf einzugehen. Der Entdecker dieser grauen bis schwarzen Verbindungen war *Coupier*, der sie schon 1867 beobachtete. Man stellt sie noch heute nach seinen Angaben dar. Hier ein technischer Ansatz:

Man erhitzt in einem emaillierten Kessel, der ein Ölbad hat, Deckel und Eisenrührer, 130 kg Anilin, 42 kg Nitrobenzol, 34 kg konz. Salzsäure und 25 kg Eisenchlorürlösung, die durch Auflösen von Eisenabfällen in konzentrierter Salzsäure erhalten wird. Man erhitzt vorsichtig, wie bei Indulin angegeben, nur mit dem wichtigen Unterschiede, daß man nicht bis zur Siedetemperatur des Anilins geht, sondern höchstens bis 174°. Das Anilin, welches im Laufe der Operation abdestilliert, wird vom Wasser im Scheidetrichter getrennt und in den Kessel zurückgegeben. Man erhitzt nun einen Tag auf 165° und erwärmt am nächsten Tage noch 9 Stunden auf 173°. Darauf gibt man wie beim Indulin zuerst 40 kg Eis zu und verdünnt die Masse in einer Holzkufe mit noch einmal 50 kg Wasser und gibt 35 kg Salzsäure hierzu. Die Nigrosinbase (als Chlorhydrat) fällt pulverig aus; sie wird filtriert oder einfacher direkt zentrifugiert. Das gewaschene Produkt wird bei 100° getrocknet, das Anilin regeneriert. Man bekommt ungefähr 75 kg Anilin oder mehr zurück und 80 kg trockenes salzsaures Nigrosin, spritlöslich. Die Sulfuration erfolgt unter den gleichen Bedingungen, wie ich sie beim Indulin angegeben habe. Die spritlöslichen Nigrosine dienen zur Erzeugung von Spritlacken (Lackschwarz). Man nuanciert sie mit allen möglichen alkohollöslichen Farbstoffen, wodurch die vielen Handelsmarken entstehen.

Die wasserlöslichen Nigrosine sind sehr wichtige graue bis schwarze Seiden- und Wollfarben, und dienen auch in bedeutender Menge zur Herstellung von Druckfarben, wo sie z. B. für Stempelkissen in erstaunlicher Menge verbraucht werden. Auch Tinten werden damit hergestellt, besonders in Mischung mit Sonnengelb (s. d.). Noch viel bedeutender als für Tinten und ähnliche Zwecke ist die Verwendung der Base für Schuhwichse

---

[1]) D.R.P. 36899; *Dahl* u. a. m. *Frdl.* 1, 294 und II. 209. [2]) D.R.P. 57559. *Winth.* II. 162. (*Frdl.* fehlt!)

und Schreibmaschinenbänder. Hier werden geradezu phantastische Mengen verwendet. Es ist mir eine englische Firma genannt worden, welche in der Woche 20 bis 30 Tonnen des fettlöslichen Produktes verbraucht. Diese fettlöslichen oder besser paraffin-, montanwachs- und ozokeritlöslichen Nigrosine werden wie die wachslöslichen Induline fabriziert. Das fettlösliche Nigrosin ist eines der größten Produkte der ganzen Farbenchemie und dürfte der Gewichtsmenge nach sogar den Indigo übertreffen (gegen 12000000 kg im Jahre). Vor dem Weltkriege fabrizierte die *Badische Anilin- und Sodafabrik* zusammen mit andern Firmen der deutschen *J. G.* fast die ganze Nigrosinmenge. Die Preise waren sehr niedrig, unter 2,10 M. pro Kilogramm für höchst konzentrierte, vollständig fettlösliche Ware. Die Anforderungen, die an die Löslichkeit gestellt wurden, waren sehr groß.

Die Hauptverunreinigung des technischen Nigrosins ist Eisenoxyd und, bei den fettlöslichen Nigrosinen, unverändertes Chlorhydrat. Die Anforderungen, die an die äußere Form (Aspekt) gestellt werden, sind vom Standpunkte des Produzenten aus äußerst unangenehm, da die Konsumenten die merkwürdigsten Wünsche haben. Es werden matte und glänzende „Körner" verlangt, große und kleine Stücke, die mit Paraffin oder Olein gemischt werden, und fast jeder Kunde glaubt, daß seine Forderungen ihm die Garantie für eine gleichmäßige Belieferung gewährleiste. Die Kunstgriffe, die angewendet werden, um die verlangten äußeren Formen des Nigrosins zu bekommen, sind immer Fabrikgeheimnis und meist wenigen Leuten bekannt. Aus meiner Praxis kann ich sagen, daß das von uns fabrizierte Produkt trotz großer Ausgiebigkeit gegenüber der Konkurrenz nicht ins große Geschäft kam, weil wir nicht die „richtigen" Körner machen konnten.

Zehntes Kapitel.

Das Anilinschwarz und analoge „Oxydationsfarben".

Das Anilinschwarz (Oxydationsprodukte verschiedener Art, welche durch Oxydation von Anilin und ähnlichen Basen erhalten werden) hat als reine Verbindung keine technische Bedeutung. Man erzeugt diesen Farbstoff fast ausschließlich auf der Faser nach mannigfaltigen Methoden. Die genaue Beschreibung der Anwendung des Anilinschwarz ist in einem vorzüglichen Buche[1]) von *Nölting* und *Lehne* eingehend beschrieben worden, und es ist nicht die Aufgabe dieses Buches, sich mit der Applikation der Farbstoffe mehr als unbedingt nötig zu befassen. Ich folge zum Teil den historischen Ausführungen der beiden Gelehrten.

Daß Anilin unter bestimmten Bedingungen schwarz gefärbte Verbindungen gibt, war seit längerer Zeit wohlbekannt. *Runge*[2]) und später

[1]) Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck von Dr. *Emilio Nölting* und Dr. *A. Lehne*. 2., völlig umgearbeitete Auflage. Mit vielen Musterfärbungen und Drucken aus der Praxis. Berlin: *Julius Springer* 1904.

[2]) Journ. prakt. Chem. **20**, 464 (1840).

Fritzsche[1]) beobachteten, daß sich sowohl das Anilin aus Gasteer als auch solches, welches aus Indigo gewonnen wurde, beim Oxydieren in dunkelgrüne bis schwarze unlösliche Farbstoffe verwandelt. Während *Runge* das „Kyanol“ (Anilin) mit Kupferchlorid durch Eintrocknen auf einer Porzellanplatte oxydierte und darauf das dunkelgrüne Zwischenprodukt mit Kaliumbichromat weiter oxydierte, behandelte *Fritzsche* eine Anilinsalzlösung unmittelbar mit Chromsäure. Daß sich dabei in geringen Mengen auch das *Perkin*sche Mauveïn bildet, haben wir auf S. 327 gehört. Der schon einmal erwähnte *Beissenhirtz*[1]) (S. 328) beobachtete, daß sich beim vorsichtigen Oxydieren ein blaues Zwischenprodukt bilden kann, und *Ch. Lauth* erhielt dieses „Anilinblau“ ebenfalls, als er Bariumsuperoxyd als Oxydationsmittel verwendete.

Die erhaltenen Schwarz enthielten immer bedeutende Mengen an Metallsalzen, und es schien sogar, als ob dieser Metallgehalt ein wesentlicher Bestandteil des Anilinschwarz sei. Die Untersuchungen *Coquillions*[2]) zeigten jedoch, daß auch die anodische Oxydation eines beliebigen Anilinsalzes wohl unter sich etwas verschiedene Farbstoffe gibt, daß aber alle sehr tiefgefärbt sind und gar kein Metall enthalten. *Goppelsröder*[3]) machte unabhängig von *Coquillion*[3]) die gleiche Beobachtung, welche er an verschiedenen Orten eingehend beschrieben hat.

Nicht nur das Anilin, sondern auch seine Homologen geben Oxydationsprodukte von mehr oder weniger tiefer Färbung, aber nur ein geringer Bruchteil davon hat technische Bedeutung.

Besonderes Interesse in dieser Hinsicht hat die Arbeit von *Rettig*[4]), in welcher eine sehr große Zahl von Aminen auf ihre Eigenschaft, bei der Oxydation Farbstoffe zu bilden, untersucht werden. Auch *Prud'homme* berichtete in einem pli cacheté vom 10. Sept. 1879, welcher erst im Jahre 1890 im gleichen Bulletin veröffentlicht wurde, über ganz analoge Versuche[5]).

Diese damals wenig versprechenden Versuche haben dennoch später zur Auffindung von verschiedenen andern Oxydationsfarben geführt, die wir weiter hinten erwähnt finden. *Rettig* erhielt seine Färbungen durch „Ausfärben“ von Aminen auf Manganbister (d. i. Manganoxyd-Oxydul, auf der Faser als Pigment niedergeschlagen), während *Prud'homme* seine Färbungen durch Oxydation der Basen erhielt. Nur wenige der untersuchten Amine geben eigentliche tiefe Schwarz, die meisten der erhaltenen Töne sind Braun, „unechte Modefarbe!!“, Tabakbraun usw. Nur das o-Toluidin gibt ein Schwarz, welches technisches Interesse hat, sowie p-Amido-diphenylamin und ähnliche Verbindungen. Folgende kleine Tabelle zeigt die von verschiedenen Chemikern erhaltenen Ergebnisse.

---

1) *Beissenhirtz*: Ann. **48**, S. 66; *Lauth*: nach *Nölting* und *Lehne*, S. 3.
2) Compt. rend. **81**, S. 408.
3) *Mühlhausen* (1876); *Wagners* Jahresber. 1875, S. 952 und a. a. O., siehe *Nölting* und *Lehne*, S. 8.
4) Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1886, S. 174. 5) S. 320 1890 des gleichen Journals.

Oxydierte Base:	Erhaltene Färbung:
Anilin	sattes schönes Schwarz
o-Toluidin	schönes echtes Blauschwarz
m-Toluidin	prune, echt
p-Toluidin	unechtes Katechu
o-Amidophenol	ziemlich echtes Blauschwarz
m-Amidophenol	helles echtes Bistre
p-Amidophenol	dunkles echtes Bistre
α-Naphthylamin	Violettbraun[2])
p-Amidodiphenylamin[1])	schönes tiefes Schwarz
p-Oxy-p-Amido-Diphenylamin	

Neben diesen Basen wurden noch viele andere untersucht, und es wurde gefunden, daß **nur solche Amine interessante Färbungen geben, bei denen die p-Stellung zur Amidogruppe nicht mit Methyl besetzt ist. Dagegen hindert die Hydroxylgruppe, wie man aus der Tabelle ersieht, die Farbstoffbildung nicht.**

Während zahlreiche Chemiker sich andauernd mit der merkwürdigen Reaktion beschäftigten, hatte sich bereits das Anilinschwarz in der Technik eingebürgert. Die ersten bekanntgewordenen Versuche, das Anilinschwarz auf der Faser zu erzeugen, stammen schon von *Runge*[3]), auch *Willm*[4]), *Calvert*[5]), *Clift*, *E. Kopp*[6]) und *Lowe*[6]) bemühten sich nicht ohne gewissen Erfolg, die neue Färbemethode praktisch zu gestalten. Alle diese Verfahren, die eingehend in dem Werke *Nöltings* und *Lehnes* beschrieben sind, konnten keinen Erfolg zeitigen, weil ein wesentliches Moment nicht oder nur durch Zufall gegeben war. Es fehlte, wie wir uns heute ausdrücken würden, der zur Erzeugung eines guten Schwarz unbedingt nötige Katalyt. Die Beobachtung, daß die von *Calvert*, *Clift* und *Lowe* empfohlene Druckfarbe die Kupferwalzen der Druckmaschinen sehr stark angriffen, wobei im Gegensatz zur Verwendung von Holzdruckmodeln sich bedeutend bessere Schwarz entwickelten, veranlaßten *Lightfoot* im Jahre 1863, der Druckfarbe ein Kupfersalz zuzusetzen, ob in der Absicht, die Walzen zu schonen oder um ein schöneres Schwarz zu erhalten, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden[7]). Die *Lightfoot*sche Erfindung war bahnbrechend, und man darf ihn daher mit Recht als den Erfinder des technischen Anilinschwarz bezeichnen. Der technische Ansatz *Lightfoots* ist von den heute verwendeten wenig verschieden, er ist in dem franz. Patent 57192 vom 28. Januar 1863 wie folgt angegeben:

[1]) *Fußgänger* und *Ullrich*: Bull. de Mulhouse 1902, S. 264.

[2]) *Ch. Brandt*: Sitzungsber. aus Mülhausen Bull. 35 (1881); Pli cacheté (1869).

[3]) loc. cit. [4]) Moniteur scientifique 1860, S. 204. [5]) Lectures on Coal Tar Colours 1863, S. 63.

[6]) *Calvert, Clift* und *Lowe*: Gemeinsames Verfahren (1860), Verwendung von Chlorkalk oder Bichromat, es ist auch schon salpetersaures Kupfer erwähnt sowie Chlorat. Muster dieses ersten technischen Anilinschwarz-Grün finden sich in dem Werke von *Calvert* [siehe [5])], und an der Weltausstellung in London im Cristallpalacc wurden an der chemischen Abteilung Druckmuster gezeigt.

[7]) Franz. Patent 57192 (1863).

1 Liter Wasser,
25 g Kaliumchlorat,
50 g Anilin,
50 g Salzsäure,
126 ccm Essigsäure (40% ?),
50 g Kupferchloridlösung, spez. Gewicht 1,44,
25 g Chlorammonium oder ein anderes Chlorid der Alkalien.

Man „klotzt" (imprägniert) den Stoff mit dieser Lösung und läßt zwei Tage liegen. Darauf seift man die Färbung und oxydiert sie vorteilhaft mit verdünnter Chlorkalklösung.

Das auf diese Art erhaltene Schwarz war schöner als alle anderen Schwarz, welche bis dahin für Baumwolle bekannt waren, und übertraf diese in bezug auf Licht und Waschechtheit um ein Bedeutendes. Bald zeigte es sich aber, daß diese Druckfarbe, wenn sie mit Verdickung aufgedruckt wurde, die Stahlrackeln (Abstreichmesser der kupfernen Druckwalzen) rasch korrodierte, so daß die gefürchteten Rackelstreifen in kurzer Zeit erschienen, weil das Messer schartig und zudem auch die Walzen etwas angegriffen wurden. Es wurden daher erfolgreiche Versuche unternommen, diesen Übelstand zu beseitigen. Es ist nicht möglich, alle Verbesserungen auf diesem Gebiete hier zu erörtern, weil sie zum großen Teil in das Gebiet der Färberei gehören, dagegen müssen die wichtigsten Abänderungen beschrieben werden, die die chemische Zusammensetzung des Schwarz beeinflussen

Während in der Anilinschwarz-Färberei keine grundlegenden Veränderungen des *Lightfoot*schen Oxydationschwarz eingeführt wurden, hat sich anderseits in der Druckerei eine Anzahl wichtiger Methoden eingebürgert, welche bedeutende Vorteile gegenüber der Methode von 1863 besitzen. Sie alle gehen darauf aus, das Kupferchlorid auf irgendeine Weise zu umgehen, obschon auch mit Kupferchlorid unter bestimmten Bedingungen befriedigende Ergebnisse erhalten werden.

Sehr interessant und viel ausgeübt ist die Modifikation von *Cordillot*[1], bei welcher das Kupfersalz ganz ersetzt wird. *Cordillot* verwendete zuerst Ferricyankalium, das aber durch das billigere Ferrocyankalium ersetzt werden kann. Die Entwicklungstemperatur beträgt ungefähr 40° bis 50°, das Schwarz ist schön und gegen Säuren beständig (unvergrünlich). Verwendet man Ferrocyankalium, dann ist es nötig, ein Oxydationsmittel zuzusetzen, z. B. Chlorate. Weiter unten sind dann einige technische Rezepte zur Erzeugung derartiger Schwarz angegeben.

Eine weitere wichtige Verbesserung des *Lightfoot*schen Anilinschwarz stammt von *Charles Lauth*, welcher an Stelle des löslichen Kupfersalzes mit den eben beschriebenen unangenehmen Wirkungen frischgefälltes Schwefelkupfer verwendete, welches sich beim Dämpfen zu Kupfersulfat oxydiert, wogegen es die Kupferwalzen und die Rackel sehr wenig angreift[2].

Eine weitere scheinbar unbedeutende Verbesserung machte *Camille Köchlin*, indem er die Säuremenge auf die unterste mögliche Grenze herabdrückte. Statt des salzsauren Anilins schlug er eine Mischung von weinsaurem (citronensaurem usw.) vor und, weil dieses nicht ge-

[1]) Franz. Patent 60896 vom 2. Dezember 1863.
[2]) *Ch. Lauth*: Bull. de la Soc. Chim. de Paris **2**, 416 (1864).

nügend hydrolytisch gespalten wird, um eine Entwicklung des Schwarz herbeizuführen, fügte er Ammoniumchlorid hinzu. Praktisch verwendet man heute meist ein Gemisch von Anilin und Anilinsalz und vermeidet die teure Weinsäure wenn möglich ganz.

Modifikationen dieses Verfahrens sind die Anwendung von Rhodankupfer, welches das Kupfer komplex gebunden enthält.

Es war dann *Lighfoot*[1]) vorbehalten, die letzte und wichtigste Verbesserung des von ihm eingeführten technischen Anilinschwarz aufzufinden, nämlich die Anwendung von Vanadiumsalzen zur Beschleunigung der Farbstoffbildung. *Guyard* und *Witz*[2]) waren die ersten, welche im großen diese Beobachtung benutzten. Es genügen 1 bis 2 mg Vanadiumsalz im Liter zur Erzeugung eines technischen Effektes!

Zum Schlusse muß noch einer weiteren wichtigen Erfindung gedacht werden, nämlich der Einführung der Diphenylschwarz-Base, des p-Amido-Diphenylamins, durch *Ullrich* und *Fußgänger* bei den *Höchster Farbwerken*, sowie der Verwendung des sogenannten Anilinsalz „unvergrünlich" von *Oehler*, einer Mischung von Anilin und m-Toluidin, welches sich aber nach der Angabe von *Eugen Grandmougin* (*Ullmann*: Enzyklopädie) nicht dauernd eingeführt hat. Andere Zusätze wie p-Phenylendiamin (*Battegay*) sowie m-Nitranilin haben keine große Bedeutung erlangt.

Von all den zahlreichen Verfahren haben sich nur vier dauernd eingebürgert, nämlich:

1. das Schwefelkupferschwarz;
2. das Bleichromatschwarz;
3. das Vanadiumschwarz;
4. das Ferrocyankaliumschwarz.

Als Basen kommen fast ausschließlich das Anilin, sehr wenig m-Toluidin und ziemlich viel p-Amidodiphenylamin, und in seltenen Fällen o-Toluidin zur Anwendung. Als Oxydationsmittel kommen Natriumchlorat, Bleichromat und Ferricyankalium (Ferrocyannatrium) in Betracht. Bichromate der Alkalien werden nicht mehr verwendet, außer beim Einbadverfahren, welches jedoch an Bedeutung immer mehr verliert.

Technische Anilinschwarz-Rezepte.

Folgende Angaben sind verschiedenen Werken entnommen und sollen einen ungefähren Begriff von der Mannigfaltigkeit dieser Färbeverfahren geben. Es ist selbstverständlich, daß sozusagen jeder Praktiker ein besonderes, etwas abgeändertes Verfahren hat, welches er als das Beste betrachtet.

1. Schwefelkupferschwarz Nr. 2 aus Nölting und Lehne.

Ca. 2000 g Maisstärke und gebrannte Stärke in verschiedenen Mengenverhältnissen werden mit 10 Liter Wasser, 400 g Natriumchlorat und 72 g Anilin gekocht (verkleistert).

Nach dem Erkalten auf 30° gibt man 1200 g Anilinsalz (salzsaures Anilin) hinzu. Diese Lösung ist unbegrenzt haltbar. Unmittelbar vor dem Drucken vermischt man auf

[1]) Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1874. [2]) Bull. de la Soc. Chim. de Paris 25. 58 (1876).

einen Liter der Druckpaste 30 g Kupfersulfid in Teig. Dieser Teig wird durch Vermischen von 5200 g Kupfersulfat in 6 Liter kochendem Wasser mit 5000 g krystallisiertem Schwefelnatrium erhalten. Es ist unbedingt nötig, das ausgefällte Schwefelkupfer auf einem Filter gründlich mit heißem Wasser so lange auszuwaschen, bis alles überschüssige Schwefelnatrium entfernt ist. Unterläßt man diese Vorsichtsmaßregel, dann wird die Kupferdruckwalze mit der Zeit mit Schwefelkupfer überzogen, verschmiert und muß nachgraviert werden. Auch die Rackel wird angegriffen. Man druckt auf, wobei man bei dicken Stoffen vorteilhaft der Druckfarbe auf 1 kg Anilin 60 g konzentriertes Ammoniak zusetzt, um die Carbonisation des Gewebes zu verhüten. Die Haltbarkeit der Farbe (Druckteig) wird ferner dadurch erhöht, wenn man ihr nach dem Vorschlage *H. Schmids* 3 g Rhodankalium auf einen Liter Druckfarbe zusetzt (Komplexsalzbildung bei der vorzeitigen Oxydation des Kupfersulfides zu Sulfat). Die Entwickelung des bedruckten Stoffes erfolgt entweder durch einfaches „Verhängen", d. i. längeres Hängenlassen des Kattuns, oder dann durch Passieren durch den Hotflue (*Mather-Platt*) während dreier Minuten bei höchstens 65°. Soll das Muster nachher noch durch „Dampffarben" illuminiert d. h. überdruckt werden, dann ist wegen des Säuregehaltes eine Abstumpfung mit Ammoniakgas nach dem Vordämpfen der Dampffarbe nach *Nölting* und *Lehne* unerläßlich (S. 48). Auch sonst empfiehlt es sich, die fertig entwickelte Färbung heiß durch ganz verdünnte Natronlauge zu nehmen und Stränge, welche weniger gut durchgefärbt sind als Kattun, werden noch mit „Chlorsodalösung" von $^1/_2{}^0$ Bé kalt nachoxydiert.

2. Bleichromatschwarz.

Das Bleichromatschwarz wurde von *Schmidlin*[1]) erstmals genauer bekanntgegeben. Es hat eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie das Kupfersulfid-Anilinschwarz, nur ersetzt man Schwefelkupfer durch Bleichromat. Ein guter Ansatz ist von *Sansone* in seinem ausgezeichneten Buch Der Zeugdruck, *Julius Springer* 1890 (nicht wie *Nölting* und *Lehne* angeben 1900) S. 193 angeführt.

1 Liter Wasser,
120—150 g Weizenstärke, je nach der Schwere des Stoffes,
200 g Anilinsalz,
200 g Chlorammonium,
darauf in der Kälte nach dem Verkleistern 50 g Natriumchlorat.
Vor dem Druck 200 g Chromgelb in Teig.
Drucken, 5 Minuten dämpfen, waschen, seifen.

Das Bleichromatschwarz gibt sehr scharfe Linien, was bei feinen Zeichnungen wichtig ist. Dagegen ist der Farbton etwas bräunlichschwarz, aber wie das erstgenannte Schwefelkupferschwarz unvergrünlich. Das Bleichromatschwarz hat geringe technische Bedeutung. Es wird vorteilhaft in Verbindung mit Schwefelkupfer angewandt, das Bleichromat neutralisiert einen Teil der Salzsäure, was oft sehr erwünscht ist. Man kann es bis zu 15 Minuten ohne Schädigung der Baumwollfaser dämpfen. (*Nölting* und *Lehne*, S. 49.) Bei schweren Mustern ist es vorteilhaft, das Bleichromat durch Baryumchromat zu ersetzen, weil sonst leicht $PbCl_2$ ausfällt, welches die Rackel angreift.

3. Vanadium-Anilinschwarz.

Dieses viel verwendete Schwarz wurde von *H. Schmid* verbessert, indem er Vanadiumchlorür an Stelle der Salze der Vanadiumsäure empfahl. Man kann vorteilhaft Rückstände der Cersalz-Fabrikation mit Salzsäure aufschließen und diese verdünnten Lösungen, die verschiedene seltene Erden enthalten, verwenden (*Clevit* u. a. m.). *Schmid* empfiehlt das käufliche Ammoniumvanadat zu lösen und mit Bisulfit kochend zu reduzieren. Auch Glycerin kann man zur Reduktion verwenden. Auf 1 kg Anilin kommen 0,8 bis 3 g Vanadiumsalz.

[1]) D.R.P. 13428.

Nölting und *Lehne* geben folgendes Rezept aus der Praxis:

6700 g Weizenstärkekleister,
1000 g dunkelgebrannte Stärkeverdickung,
1000 Wasser,
800 Anilinsalz,
150 Anilin,
400 g Natriumchlorat.

Vor dem Gebrauch setzt man 500 ccm Vanadiumchlorürlösung zu (= 4 g). Nach dem Drucken entwickelt man in zwei Minuten bei 95°, ein Nachchromieren ist nicht nötig. Die fertig gemischte Druckfarbe ist wegen der beschleunigenden Wirkung des Vanadiumsalzes nicht haltbar. Dieses Vanadiumschwarz ist von Bedeutung überall da, wo die Gegenwart eines Schwermetallsalzes andere Farbstoffe verunreinigt. Es wird daher viel in Kombination mit Alizarinrosa- und Rot, sowie para-Rot verwendet.

4. Ferrocyankaliumschwarz.

Dieses von *Cordillot* (s. S. 340) erfundene und heute unbestritten wichtigste Schwarz hat sozusagen alle Vorteile der andern Schwarz und ist nur bei geölten Stoffen (Alizarinbeize) nicht zu gebrauchen. Von den vielen Rezepten, die sich in der Literatur finden, soll nur eines aufgeführt werden aus *Nölting* und *Lehne*, S. 52:

13 Liter Stärkekleister, 200 g Stärke im Liter,
1 Liter Traganthschleim, 60 g im Liter,
1000 g Anilinsalz,
150 g Anilin,
2000 g Ferrocyananilin in Teig, hergestellt durch Umsetzung von Ferrocyannatrium mit Anilinsalz,
{ 50 g Ferrocyananilin und
{ ca. 100 g Anilinsalz im Liter, } z. B.
150 g Essigsäure von 40%,
900 g Natriumchlorat.

Man druckt auf, trocknet leicht und entwickelt bei 100° während 20 Minuten im Mather-Platt ohne Druck, seifen, waschen. Dieses Schwarz ist gegen längeres Dämpfen unempfindlich und daher praktisch im Gebrauche.

Stückfärben und Reservieren von Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz ist in allererster Linie ein Druckfarbstoff für Baumwolle und wird darin von keinem andern Farbstoff nur annähernd erreicht. Es hat das Blauholzschwarz im Laufe der Zeit im Kattundruck verdrängt und hat als Konkurrenten nur die chlorechten, aber bedeutend teureren Indanthren- und Cibanonschwarz, welche im Gegensatz zum Anilinschwarz chlor-, bäuch- und reibecht sind. Wo es nicht auf absolute, sondern nur auf hervorragende Echtheit und schöne Nuance ankommt, ist das Anilinschwarz Alleinherrscher.

In der Stückfärberei sowohl als im Kattundruck wird das Anilinschwarz viel als sogenannte Klotzfarbe gebraucht. Man imprägniert das Gewebe oder auch die Stränge mit einer geeigneten Anilinlösung und entwickelt den Farbstoff rasch durch Erwärmen in der Wärmekammer. Oft wird darauf das Schwarz noch mit einer 10%igen Chromsäurelösung nachoxydiert. Wenn man verhindern will, daß sich an bestimmten Stellen das Schwarz bilde, druckt man Reserven auf, welche entweder die Salzsäure der Klotzfarbe

neutralisieren Zinkoxyd z. B.) oder man verhindert die Oxydation durch Aufdruck von Sulfit oder ähnlich wirkenden Chemikalien. Beide Methoden werden viel verwendet, aber die genaue Beschreibung gehört nicht hierher.

Prud'homme-Artikel nennt man die Gewebe, welche zuerst mit einer Klotz-Anilinlösung (oft mit dem wenig schönen Namen Anilinklotz bezeichnet) getränkt und sehr rasch getrocknet werden, damit sich das Anilinschwarz gar nicht bilden kann, worauf sie mit Reserven und dazugehörigen Farben bedruckt und entwickelt werden. Sie haben große Bedeutung, weil man auf sehr einfache Art schöne Muster verschiedenster Art erzeugen kann (siehe z. B. *Nölting* und *Lehne* S. 90 bis 93 und die dazugehörigen Druckmuster).

Ein guter Anilinklotz für Prud'homme-Artikel ist folgender:

75 g Anilinsalz,
8 g Anilin,
50 g Ferrocyankalium,
40 g Natriumchlorat,
50 g Traganthwasser, 20 g im Liter.
Volumen 1 Liter.

Man passiert den Stoff durch das Klotzbad im Foulard (Zweiwalzennetzmaschine)[1], trocknet sofort nach der Passage durch die unmittelbar hinter der Apparatur stehende Trommelkolonne. Der Stoff soll das Walzensystem völlig trocken, warm und weiß bis gelb verlassen, ohne nachzudunkeln. Nun kann man die gewünschten Farbstoffe mit der Weißreserve wie oben angegeben aufdrucken und darauf den Stoff durch die Entwickelungskammer gehen lassen. Man entwickelt heute nur noch in dem kontinuierlichen Apparat, bei welchem der Reserveaufdruck vorerst getrocknet und darauf in befeuchteter Luft oxydiert wird. Die Oxydationstemperatur beträgt 44 bis 50°. Nach der Oxydation wird gewaschen und wenn nötig geseift.

Ganz ähnlich erzeugt man das Anilinschwarz auf Kattun, wenn man nur rein-schwarze Färbungen erhalten will. Es fällt hier natürlich die rasche erste Trocknung weg, weil diese keinen Sinn hätte. Man klotzt, quetscht ab und geht in die Entwickelungskammer ein. Zuerst wird leicht getrocknet, darauf in befeuchteter Luft, wie oben beschrieben, entwickelt und weiter behandelt.

Auf diese Art wird auch sehr viel Halbseide und Gloriaseide gefärbt, nur ist es hier vorteilhaft, dem Anilinbad Kupfervitriol oder Natriumbichromat hinzuzufügen. Seide wird auch erst mit Bichromat angesotten (gebeizt), oft auch Ferrocyankalium und Chlorat in wechselnden Mengen verwendet. Genaue Angaben findet man auf Seite 109 bis 118 des *Nölting*schen Werkes.

Halbseide muß etwas anders behandelt werden als Seide oder Wolle. Da bei Verwendung eines Klotzbades, wie oben angegeben, sich Baumwolle und Seide oder Wolle nicht gleichmäßig anfärben würden, ist man genötigt, etwas mehr Säure zu verwenden, d. h. nur ganz wenig, oder gar kein freies Anilin dem Bade einzuverleiben. Immer wird die Baumwolle auch bei sorgfältigster Behandlung geschwächt und die Kette ist sozusagen immer morsch. Trotz dieses unbestreitbaren Nachteiles wird Halbseide in steigendem Maße in dieser Weise gefärbt, weil man so die billigsten und schönsten Schwarz erhält.

Das Einbadverfahren. Es gelingt auch, Baumwolle ohne jede Zwischentrocknung befriedigend schwarz zu färben. Es hätte keinen Sinn, hier alle Varianten anzugeben, und ich begnüge mich mit der viel ge-

---

[1]) Apparatur siehe *Nölting* und *Lehne*, 2. Aufl., S. 91.

brauchten Methode nach *Boboeuf*. Man imprägniert die Baumwolle mit einer Lösung von Anilinsalz und Schwefelsäure, z. B.

6 kg Anilin, 9 kg Salzsäure, 12 kg Schwefelsäure, 200 Liter Wasser.

Zu dieser sauren Anilinlösung wird unmittelbar vor dem Eingehen das gleiche Volumen einer Auflösung von Natriumbichromat 12 kg in 200 Liter Wasser gegeben. Auf vier Liter des Gemisches nimmt man ein Kilo Baumwolle. Das Anilinschwarz entwickelt sich innerhalb zweier Minuten auf der Baumwolle, aber natürlich auch in der Lösung, so daß ein Teil des Farbstoffes abfällt. Die Färbung ist bronzierend. Man windet die Baumwolle aus und dämpft 20 Minuten bei $^1/_4$ Atmosphäre. Das Schwarz ist tiefschwarz, unvergrünlich. Man seift und trocknet. Diese Art der Schwarzfärberei ist in Nordamerika, nach den Angaben *Nölting* und *Lehne* (S. 121), die ich bestätigen kann, in vielen Varianten sehr verbreitet. Genauere Angaben sollen hier nicht gemacht werden, weil sie zu sehr in das Gebiet der eigentlichen Färberei gehören.

Die anderen Varianten beziehen sich neben veränderten Farbansätzen auch auf die Verwendung von m-Toluidin (Anilinschwarz *Oehler* unvergrünlich) sowie auf Diphenylschwarzbase *Höchst*, die wir schon erwähnt haben. Die Diphenylschwarzbase wird nach den Angaben von *Höchst* mit Natriumchlorat und Vanadiumchlorid oxydiert, wobei rohes Cerochlorid (vanadiumhaltig) als Katalyt verwendet wird. Man kann dieses schöne unvergrünliche Schwarz auch ohne Dämpfen voll entwickeln, wenn man etwas Kupfersalz zusetzt. Man entwickelt bei 60°. Die Echtheiten sind, abgesehen von der etwas geringeren Chlorechtheit, eher besser als jene des gewöhnlichen Anilinschwarz.

Die Klotzlösung hat z. B. folgende Zusammensetzung:

10000 ccm Traganthschleim 60 : 1000,
2500 ccm Wasser,
300 g Diphenylschwarzbase I (= Amidodiphenylamin),
400 ccm Milchsäure technisch,
50 g Anilin,
750 g Natriumchlorat 1 : 3,
150 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé,
40000 ccm Wasser,
100 ccm Cerochlorid 20%ig.
Das Gesamtvolumen betrage 55 Liter.

Allgemein ist zu sagen, daß zur Erzeugung eines vollen unvergrünlichen Schwarz rund 4% Anilin auf das Gewicht des zu färbenden Materials benötigt werden. Die Diphenylschwarzbase gibt schon mit 3% ein Tiefschwarz, wodurch der etwas höhere Preis ausgeglichen wird. Ob der Zusatz von Anilin unbedingt nötig sei zur Erzeugung eines guten Schwarz, ist umstritten.

Zusammensetzung des Anilinschwarz.

Ich habe absichtlich die Herstellung des Anilinschwarz der Diskussion seiner Konstitution vorangestellt, weil die rein wissenschaftliche Erforschung sich auf diesem Gebiete als wenig fruchtbar erwiesen hat. Das einzige positive Ergebnis vieler Forschung war die empirische Auffindung der Diphenylschwarzbase und des Anilinsalz unvergrünlich, während die genaue Konstitution des wichtigsten aller Baumwollschwarz nicht ganz sicher erkannt ist.

Die Ansichten *Eugen Grandmougins* scheinen das Richtige zu treffen, und sie seien daher hier als die wahrscheinlichsten wiedergegeben.

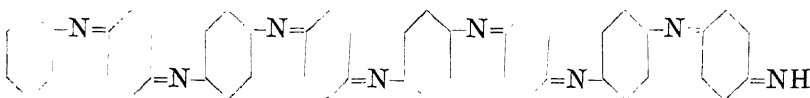
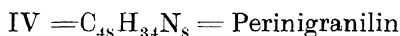
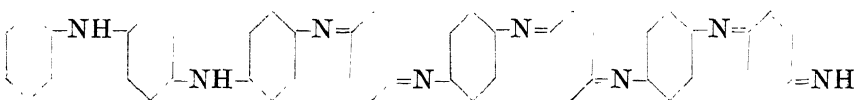
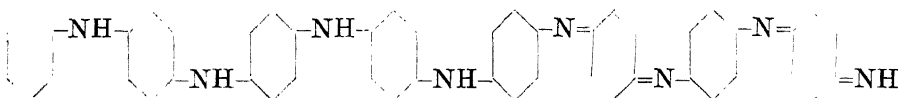
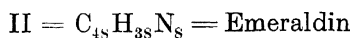
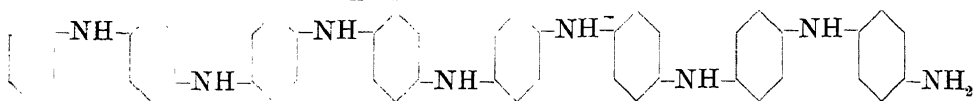
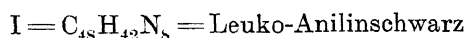
Die Oxydation des Anilins verläuft sicher nicht einheitlich, aber als Hauptprodukte dürfen wir folgende annehmen.

Zuerst entstehen Verbindungen, die schon von den früheren Forschern beobachtet wurden. Genauer wurden sie durch *Willstätter* und *Green* untersucht, und obschon diese beiden hervorragenden Forscher in ihren Schlüssen nicht einig gingen, haben diese Untersuchungen doch die Konstitution des Anilinschwarz mit großer Wahrscheinlichkeit aufgeklärt. Man nimmt an, daß sich mindestens 8 Benzolkerne zu einer fortlaufenden Kette verknüpfen und daß je nach der Oxydationsstufe zwei bis vier Benzolringe in die Chinonform übergehen. Formeln I bis IV.

I = $C_{48}H_{42}N_8$ = Leuko-Anilinschwarz

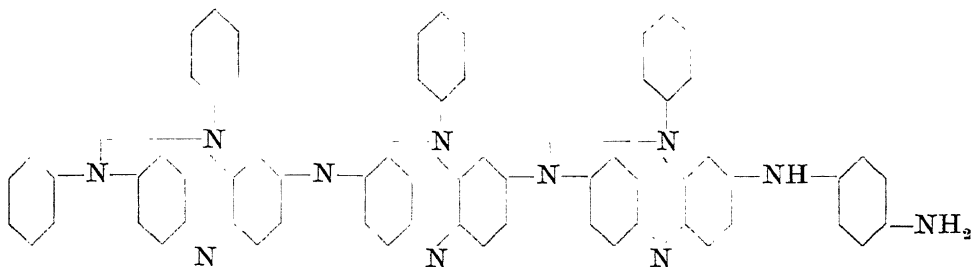
II = $C_{48}H_{38}N_8$ = Emeraldin

III = $C_{48}H_{36}N_8$ = Nigranilin

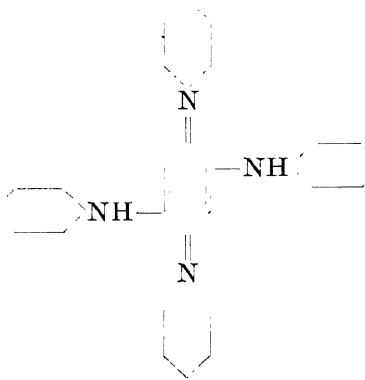
IV = $C_{48}H_{34}N_8$ = Perinigranilin

Diese Verbindung wäre nach *Richard Willstätter* das „vergrünliche Anilinschwarz", welches dann durch den Dämpfprozeß oder andere energische chemische Behandlung in das „unvergrünliche", d. h. gegen Säuren unempfindliche Schwarz überginge, indem die endständige =NH-Gruppe einfach durch =O, d. h. die Chinongruppe ersetzt würde.

Siehe Ber. **42**, 2147 (1909); **43**, 2588, 2976 (1910); **44**, 2162 (1911).

Keine dieser Verbindungen darf nach *Arthur Green* als das wirkliche Anilinschwarz betrachtet werden, wie *Willstätter* geneigt ist anzunehmen. Die Argumente, welche *Green* ins Feld führt, sind so überzeugend, daß die *Willstätter*sche Formulierung nicht als richtig angesehen werden kann. Dagegen haben diese Formulierungen außerordentlichen wissenschaftlichen Wert, weil sie uns andeuten, wie wir uns die Bildungsweise des Anilinschwarz vorzustellen haben. Bei der energischen Oxydationsbehandlung gehen die offenen Ketten, die *Willstätter* sicher nachgewiesen hat, in komplizierte Azingebilde über, welche sich durch die bekannten Echtheitseigenschaften auszeichnen. *Green* nimmt an, daß sich „nigrosinartige" Ringe bilden und formuliert das Anilinschwarz wie folgt:

N N N N N N N NH NH₂

Green und *Wolff:* Ber. **44**, 2570 (1911); Soc. **97**, 2388 (1910).

Es ist aber gut denkbar, daß diese Formel nicht ganz korrekt ist, sondern daß immer Mischungen verschiedener analoger Verbindungen vorliegen, welche sehr ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Die leichte Bildung des Azophenins, welche von *Bamberger* und *Tschirner*[1]) beobachtet wurde, zwingt fast zu dieser Annahme.

N NH NH N

„Azophenin".
Ber. **31**, 1527 (1898).

Das Azophenin muß als mögliche Zwischenstufe bei der Anilinschwarzbildung betrachtet werden, und die *Green*sche Formel bietet keinen Raum für eine derartige Verbindung. Daß das *Perkin*sche Mauveïn sich als Zwischenprodukt vorfinden kann, ist dem Färber wohlbekannt, weil sich unter gewissen Bedingungen violette Farbstoffe bilden, welche durch die Dämpfoperation und weitere Oxydation in schwarze Verbindungen verwandelt werden. Energische Oxydation verwandelt die in der Kälte erzeugten Oxydationsprodukte quantitativ in p-Benzochinon, wie *Willstätter* mit Sicherheit nachweisen konnte. Dagegen wird das eigentliche unvergrünliche Anilinschwarz nach der Ansicht *Greens* nicht vollständig in das Chinon übergeführt. Es scheint auch, daß bei vielen Anilinschwarz der Technik die andern Chemikalien eine gewisse Rolle bei der Farbbildung spielen, z. B. das Berlinerblau, welches sich bei der Ferrocyanür-Methode wahrscheinlich bildet, sowie die sehr oft verwendete Unterfärbung mit Congorot bei der Herstellung schöner Anilinschwarze.

[1]) Ber. **31**, 1527 (1898).

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß auch das Farbstoffpulver manchmal als Pigmentfarbe (im Eiweißdruck) geringe Verwendung findet. Die Angabe *Nietzkis*, daß das Anilinschwarz eine lösliche Sulfosäure bilde[1]), ist nach meinen Versuchen ganz richtig. Diese Sulfosäure färbt Wolle in violettschwarzen ziemlich echten, aber wenig intensiven Tönen an. Gegen Baumwolle hat sie nur ganz geringe Affinität.

Auch der Vorschlag *Goppelsröders*, das Anilinschwarz in Pulverform ähnlich wie das Indoanilin (s. S. 300) als Küpe zu färben, hat keinen praktischen Wert, wie auch die einst ebenfalls von *Goppelsröder* vorgeschlagene viel beschriebene Methode mittels eines Anodenstifts auf mit Anilin imprägniertem Stoffe Schriftzüge zu erzeugen. (Siehe auch die elektrolytische Oxydation des Anilins durch *Coquillon*, S. 338 dieses Werkes und bei *Nölting* und *Lehne*, S. 9.)

Ursole oder Furreine.

Die seinerzeit von *Rettig* (siehe S. 339) unternommenen Versuche über die Anilinschwarzbildung verschiedener Amine haben später zur Auffindung einer wichtigen Klasse von Farbstoffen geführt, welche unter dem Namen Ursole (AGFA) und Furreine (CIBA), Furrole (C) usw. bekannt sind. Die technische Einführung derartiger Oxydationsfarben verdanken wir *Erdmann*[2]). In der Folge wurden dann sehr viele Patentansprüche bekannt, die nicht nur Amine oder Amidophenole betrafen, sondern auch Dioxykörper (1.5-Dioxynaphthalin u. a. m.) umfaßten.

Je nach der Substanz werden auf Baumwolle, Wolle, Haaren oder Leder braune, schwarze, grün-olive oder gelbbraune Töne der verschiedensten Art erhalten und in vielen Fällen sind die Färbungen von hervorragender Echtheit.

Als Amidokörper benützt man Anilin, p-Amidophenol, o-Amidophenol, Amidoanisol, Diamidoanisol, m-Amidophenol, o-Amido-p-Nitranilin, p-Diamidodiphenylamin usw. Je nach dem Oxydationsmittel und Verwendung von Beizen kann man die verschiedensten Änderungen erzielen.

Die wichtigste Anwendung haben diese Oxydationsfarben in der Pelzfärberei gefunden, wo sie unentbehrlich geworden sind, weil man durch einfaches Aufbürsten und Nachbehandeln mit verschiedenen Oxydationsmitteln sozusagen jeden Pelz in beliebiger Nuance färben und auch „fuchsig" gewordene Pelzwaren leicht auffärben kann. Es ist nicht möglich, alle Ansprüche hier eingehend zu behandeln, und ich begnüge mich, einige der bemerkenswertesten Varianten in tabellarischer Form wiederzugeben. Die *Friedländer*sche Patentsammlung gibt natürlich alle bekannt gewordenen Ansprüche im vollen Wortlaut wieder.

[1]) *Eugen Grandmougin* bezweifelt die Angabe *Nietzkis*, s. *E. G.*, IV. Aufl., S. 382.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1905, S. 1377 und Ber. **37**, 2776 und 2906 (1904).

Verbindung	Handelsname	Oxydationsmittel	Farbton
p-Phenylendiamin	Furreïn D (CIBA)	Chromsäure, Natriumchlorat, Kupfersulfat, H_2O_2, $FeSO_4$, sowie Gemische dieser Verbindungen und Essigsäure	braun
m-Amidophenol	Fuscamin D (BASF)		gelbbraun
o-Amidophenol	Ursol GG (AGFA)		fuchsig-braun
m-Diamidoanisol	Ursol SC (AGFA)?		blauschwarz
2.4-Amidonitranilin	Ursol SA (AGFA)?		„blond“
4.4′-Diamidodiphenylamin	Ursol DD		schwarz-braun
p-Amidophenol	Ursol P		braungelb

Chromsäure gibt meist braune oder schwarze Töne, Wasserstoffsuperoxyd bedeutend gelbere, Kupfersalze dunkelbraune oder hellere, je nachdem man mit Ammoniak oder Essigsäure arbeitet. Auch Eisensulfat ist vorgeschlagen worden. Näheres findet man in *Friedländer* II., IV., VIII., IX. und X. unter Färbeverfahren.

Besonders interessant für Baumwolle ist das m-Amidophenol, das Manganbister-ähnliche Färbungen gibt, welche leicht mit den gewöhnlichen „Anilinschwarzreserven“ reserviert werden können. (Sulfit, zusammen mit Rongalit.) Auch das p-Phenylendiamin eignet sich mit gewissen Modifikationen zur Herstellung echter ätzbarer Braun. Diese Modifikation besteht z. B. in der Nachbehandlung der Oxydationsfarbe mit diazotiertem p-Nitranilin, eine Nachbehandlung, welche z. B. auch für das Bismarckbraun schöne volle Braun ergibt[1]). Über die Konstitution dieser Farbstoffe wissen wir wie beim Anilinschwarz nichts Sicheres, indem die Annahme von *Erdmann* (loc. cit.), daß zuerst ein Chinon-di-imin entstehe, zwar natürlich ist, uns jedoch nichts über das Endprodukt aussagt. Diese Chinonimine sind giftig, erzeugen Ekzeme, Asthma und Magenbeschwerden[2]). Bei Anwendung zum Färben menschlicher Haare kann vollständiger Haarausfall eintreten, begleitet von langwierigen Hautausschlägen.

Zusammenstellung der wichtigeren in den vorstehenden Kapiteln VIII. IX und X erwähnten D.R.P.

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Kyrogenfeldgrau	265195	XI. 257 (Dr. Lesser)
„	236074	X. 282 (Dr. Lesser)
Küpenfarbstoffe unbekannter Konstitution	270885, 263382, 265195, 265196, 270401	XI. 257 ff. (M.)
Schwefelfarbstoffe	157288	VII. 333
„	149637	VII. 333 (Agfa)
Indoanilin	179294	VIII. 497 (A.)
„	179295	VIII. 498 (A.)
„	171028	VIII. 499 (Gr. E.)

[1]) D.R.P. 192032, IX. 857. [2]) Zit. *Ullmann-Ristenpart* V. 596.

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Indophenolweiß	15915	I. 283 (Horace Köchlin u. O. N. Witt)
„	133481	VI. 640 (Cassella)
„	134947	VI. 636 „
„	136188	VI. 638 „
„	135952	VI. 639 „
„	140733	VII. 504 „
Thiophorindigo	132221	VI. 104 (Gy.)
„	179839	VIII. 769 (S.)
„	162156	VIII. 767 (S.)
Indoanilin aus Carbazol	218371	X. 301 (Haas)
Immedialindigo oder Pyrogenindigo	PA. 10389	VIII. 499 (Ciba)
„ „ „	„ 18780	VII. 333 (Ciba)
„ „ „	„ 18017	VII. 322 (Ciba)
Indamine	46938	II. 154 (B.)
Rosinduline	45370	II. 202 (B.)
Neutralviolett	15272	I. 274 (Witt)
Nigrisin	61504	III. 400 (Hirsch)
Toluylenrot	15272	I. 274 (Witt)
Nigrisine	61504	III. 400 (Witt)
Indulinscharlach	77226	IV. 383 (B.)
„	58601	III. 329 (B.)
„	45370	II. 202 (Schraube) B. A. S. F.
Ätzen von Azinfarben	184381	VIII. 884
Phenyl-Rosindulin	45370	II. 202 (B.)
Sulfoazine	58601	III. 329 (B.)
Rosindulin G und 2G	67198	III. 346 (K.)
„ G „ 2G	72343	
Neutralblau	19224	I. 277 (Witt)
Naphthalinrosa, Magdalarot	40868	I. 276 (Witt)
Echtneutralviolett B	59063	III. 396
Alkyl- oder Aryl-Safranine	81963	IV. 412
Clematin	81963	IV. 412
Indazin	47549	II. 181 (Weinberg)
Naphthazinblau	77227	III. 324 (Elsässer)
Baslerblau	40886	I. 278 (Annaheim)
„	3123	III. 327 (Agfa)
Naphthylblau	62179	III. 349 (Kalle)
„	63181	III. 350 (Kalle)
Wollechtblau BL	75296	III. 500 (By.)
Indaminblau	50534	II. 200 (Ullrich)
Indophenin	36899	I. 294 (Elsässer)
„	57559	II. 209 (Elsässer)
Solidblau	55532	II. 162 (Istel)
„	58345	II. 162 (Istel)
Anilinschwarz	57192	....
Bleichromatschwarz	13428	.... (Schmidlin)
„	192032	IX. 857

Elftes Kapitel.

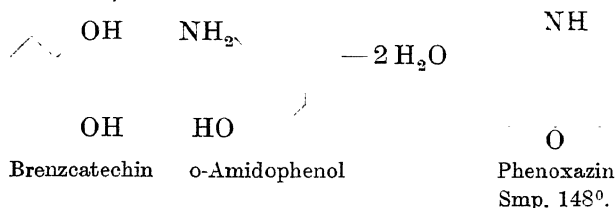
Oxazinfarbstoffe oder Derivate des Phenoxazins.

Die Oxazinfarbstoffe leiten sich alle von dem durch *Bernthsen* erstmals erhaltenen Phenoxazin ab, welches durch 40stündiges Erhitzen auf 260° von einem Molekül o-Amidophenol und einem Molekül o-Dioxybenzol (Brenzcatechin) erhalten wird:

OH NH$_2$ — 2 H$_2$O NH

OH HO O

Brenzcatechin o-Amidophenol Phenoxazin

Smp. 148°.

Blättchen aus verd. Alkohol. Destilliert fast unzersetzt!

Bernthsen: Ber. 20, 943 (1887); *Beilstein*: II., 3. Aufl., S. 713.

Das Phenoxazin ist, wie das Phenazin und das Thiodiphenylamin, eine sehr beständige Substanz, deren Eigenschaften aus obigen Angaben entnommen werden können. Die Verbindung ist sehr wenig gefärbt und zeigt keinerlei Farbstoffcharakter. Durch Substitution und Oxydation entstehen daraus wichtige stark gefärbte Produkte, von denen die Amido- und Oxyderivate an erster Stelle stehen. *Kehrmann* und *Saager*[1]) haben erstmals ein ganz einfaches oxydiertes Phenoxazon erhalten, indem sie das Phenoxazin in Eisessig mit Eisenchlorid in der Siedehitze oxydierten. Dabei entsteht jedoch nicht ein einfaches Oxoniumsalz, sondern es wird unter weiterer Einwirkung auf das einfache Oxazoniumsalz oder das Oxy-Phenoxazin das Hydroxylderivat des Oxoniumsalzes erhalten:

Phenoxazon von *Kehrmann* und *Saager*, loc. cit.

Goldbraune Blättchen aus Wasser. Smp. 216 bis 217°. Lösung in konz. H_2SO_4 rötlichbraun bis grünbraun. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. Siehe auch *Beilstein* Erg. Bd. IV, S. 234

---

[1]) Ber. 35, 341 (1902).

Die Bildung des Oxydationsproduktes erinnert stark an die Bildung des Oxy-Phenazoniumsalzes (s. S. 312), welches auch von *Kehrmann* entdeckt wurde. Ob zuerst ein Abkömmling des Wasserstoffsuperoxydes intermediär auftritt, wie ich es für möglich halte (??) oder, wie es *Kehrmann* annimmt, zuerst Oxydation im Benzolkern mit darauffolgender weiterer Oxydation, dürfte wohl nicht einwandfrei nachzuweisen sein.

Substituierte Oxazine wurden in großer Zahl von *Turpin*[1]), *Kehrmann*[2]), *Möhlau*[3]) u. a. eingehend studiert[4]).

Man gewinnt Oxazine, welche Nitrogruppen enthalten, sehr einfach durch Kondensation von o-Amidophenolen mit Picrylchlorid oder Trinitroanisol, wobei zuerst das Diphenylaminderivat entsteht, welches unter Abspaltung von salpetriger Säure in das Oxazin übergeht, z. B.:

NO_2 Cl — NO_2 NO_2 — Picrylchlorid oder 2.4.6-Trinitro-Chlorbenzol

NH_2 — OH — o-Amidophenol

NO_2 NH — NO_2 NO_2 — OH — + HCl — 2.4.6-Trinitro-2′-Oxydiphenylamin

NO_2 NH — NO_2 — O — + NaOH — H_2O + $NaNO_2$

6.4-Dinitro-Phenoxazin von *Turpin*
Soc. 59, 722.
Purpurbraune Nadeln. Smp. 213°, sublimiert unzersetzt.

Charakteristisch für diese Verbindungen ist, daß sie sich in alkoholischer Natronlauge mit tiefblauer Farbe auflösen und unverändert beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. Weitere Derivate, besonders Halogenverbindungen, haben *Mißlin* und *Bau*[5]) in großer Zahl hergestellt.

Die Ausbeuten sind in vielen Fällen nahezu quantitativ.

Nur jene Nitrodiphenylamine geben Oxazine, bei denen das NH des Diphenylamins in o.o′-Stellung substituiert ist, und es ist nicht bekannt, daß z. B. das Dinitrodiphenylamin aus 1.2.4-Dinitrochlorbenzol Oxazine gibt, wogegen *Ullmann* gefunden hat, daß das 2.6-Dinitrochlorbenzol zur Oxazinbildung befähigt ist[6]).

Diese interessante Bildung der Grundsubstanzen dieser Farbstoffklasse hat bis jetzt keine technische Bedeutung erlangt, weil man noch einfachere Methoden aufgefunden hat, welche zudem unmittelbar brauchbare Farbstoffe ergaben.

Man kennt ungefähr neun verschiedene Darstellungsweisen zur Gewinnung der Oxazinfarbstoffe, welche z. B. in *Winthers* Werk II. auf S. 396 aufgezeichnet sind. Sie beruhen alle im Prinzip darauf, daß Oxy-Amidokörper (o-Amidophenole, m-Amidophenole) mit geeigneten Oxykörpern in Reaktion gebracht werden, oder daß Nitrosokörper, wie vorzugsweise p-Nitroso-Dialkylamine mit Oxykörpern erhitzt werden.

---

[1]) Soc. **59**, 722 (1891). [2]) Ber. **26**, an verschiedenen Orten. [3]) Ber. **43**, 927 (1910).

[4]) Siehe die Arbeit von *E. Mißlin* und *Bau*: Helv. Chem. Acta II. 285 (1919), allwo eine Zusammenstellung der wichtigeren Literatur gegeben ist.

[5]) Siehe Helv. II. 292ff. [6]) Ann. **366**, 110 (1909).

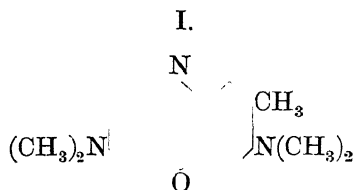
Als typische Beispiele sei auf die Bildung des Capriblau I, des Gallocyanin II und des Meldolablau III verwiesen. Man kennt wie bei den Azinen reine Amidoderivate (I) und III, gemischte Amido-Oxykörper II und einheitliche Oxyderivate (IV) und IVa, welche ebenfalls technischen Wert besitzen und die Reihe auch in wissenschaftlicher Hinsicht willkommen ergänzen.

I.

N

CH_3

$(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$

O

Cl

Capriblau

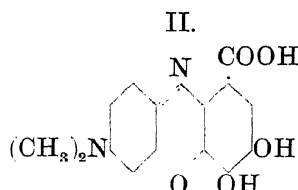
$\lambda = 665{,}5$; $606{,}7$ in Wasser

D.R.P. 62367, III. 382

II.

N COOH

$(CH_3)_2N$ OH

O OH

Cl

Gallocyanin

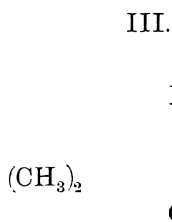
$\lambda = 635{,}4$ in Wasser

D.R.P. 19580, I. 269

III.

N

$(CH_3)_2$

O

Cl

Meldolas Blau oder Neublau

$\lambda = 622{,}3$; $573{,}5$; $533{,}4$

Ber. 12, 2065 (1879); 21, 1745 (1888) *Nietzki* und *Otto*

IV.

O_3S N

OH

O OH

Alizaringrün B

D.R.P. 82740, IV. 502

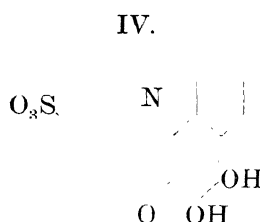
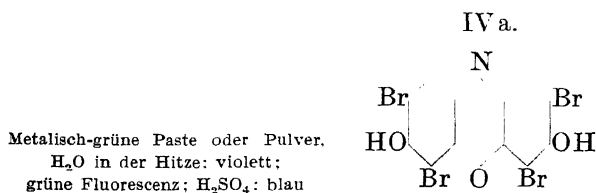
IVa.

N

Br Br

HO OH

Br O Br

X

Irisblau B

Metalisch-grüne Paste oder Pulver. H_2O in der Hitze: violett; grüne Fluorescenz; H_2SO_4: blau

$\lambda = 608{,}7$; $589{,}1$; $567{,}0$; $559{,}0$; $541{,}5$

Tetrabrom-Resorufin von *Nietzki*

D.R.P. 14622, I. 563

Der einfachste Oxy-Oxazinfarbstoff von technischer Bedeutung.

Ber. 22, 3035 (1889).

Vorstehend wurden sämtliche Formeln als orthochinoide Oxoniumsalze geschrieben, um eine gewisse Übereinstimmung mit den Azinen und Thiazinen zu dokumentieren. Es darf aber nicht verschwiegen werden,

daß gewichtige Gründe für eine para-chinoide Formulierung sprechen, und *Kehrmann* hat diese interessante Frage in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 32, 2601 (1899) eingehend diskutiert. Er kommt daselbst zum Schlusse, daß eine ortho-chinoide Formulierung möglich sei, ohne diese jedoch unbedingt als die einzig richtige zu erklären. Man kann natürlich auch hier zu dem einfachen Hilfsmittel der Schreibung als Komplexsalze greifen, jedoch ist *Kehrmann* nach seinen späteren Mitteilungen der Ansicht, daß es möglich sein sollte, diese Schreibweise durch eine genauere zu ersetzen. In einer Diskussion, die anläßlich einer Arbeit *Hantzsch'* entstanden ist, verteidigt er die ortho-chinoide Formel an Hand eines sorgfältig gesammelten Tatsachenmateriales und schlägt vor, daß diese „Oniumsalze“, (Azine, sowohl als Oxazine), allerdings als Komplexsalze geschrieben werden sollen, daß man jedoch durch Fettdruck des Stickstoff- oder des Sauerstoffatomes andeuten solle, wo die „Haftstelle“ des Anions im Innern des Komplexes zu suchen sei[1]).

Er ist der Ansicht, daß die vom Schreiber vorgeschlagenen einfachen Komplexsalzformeln: „sont tout à fait impuissantes à exprimer de pareils faits“ — und es sollen in der Folge die von *Kehrmann* vorgeschlagenen Formulierungen verwendet werden, weil es mir wichtig erscheint, daß der Studierende nicht durch verschiedene Formeln verwirrt werde. Immerhin sei auf die in Gemeinschaft mit *Hartmann Köchlin*[2]) veröffentlichte Studie über diesen Gegenstand noch einmal verwiesen, weil es mir keineswegs bewiesen scheint, daß diese interessante Frage an Hand der heutigen Kenntnisse endgültig beantwortet werden kann.

Man kennt Derivate dieser Farbstoffklasse mit einem und auch mit mehreren Auxochromen. Alle sind dadurch gekennzeichnet, daß sie richtige Beizenfarbstoffe sind und im allgemeinen nur in Verbindung mit Tanninbrechweinsteinbeize und noch häufiger mit Chromisalzen zur Anwendung gelangen. Sehr wichtig ist die Eigenschaft aller Oxazinfarbstoffe mit Reduktionsmitteln nicht ätzbar zu sein, weil sich mit Reduktionsmitteln nur die reoxydablen Leukoverbindungen bilden. Sie dienen deshalb zur Erzeugung farbiger Ätzeffekte im Seiden-, Woll- und Baumwolldruck. Chlorat und Ferricyankalium ätzen weiß.

Das erste technisch interessante und zugleich auch das erste überhaupt bekannt gewordene Oxazinderivat ist das Meldolablau oder Neublau, auch Bengalblau, welches durch Kondensation von β-Naphthol- mit Nitrosodimethylanilin entsteht. Dieses Produkt ist ein Naphtho-Phenoxazin und soll daher erst bei diesen Verbindungen behandelt werden. Einfache Phenoxazine sind das Nitrosoblau, welches, wie das Gallocyanin, zuerst auf der Faser erzeugt wurde. (Siehe unter Gallocyanin.) Das Nitrosoblau bildet sich beim Dämpfen einer Druckpaste, bestehend aus Resorcin,

---

[1]) Helv. Ch. Acta V. 895 (1922); siehe auch *Hantzsch*: Ber. 54, 2569 u. 2573 (1921).
[2]) Helv. Ch. Acta I. 210 (1918).

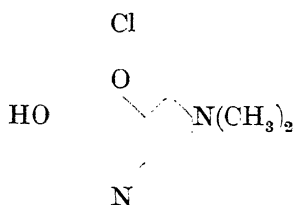
Nitrosodimethylanilin und Tannin direkt auf der Faser. Es wird nicht als fertiger Farbstoff in den Handel gebracht, sondern die Präparate sind meist Mischungen von Resorcin, Tannin und Nitrosodimethylanilin in wässeriger Suspension.

Allerdings muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß das unter dem Namen Tannoxyphenol (Resorcinmischung) bekannte Produkt keine große Bedeutung erlangt hat, und daß andere Phenole, wie besonders das β-Naphthol, sich besser zur Erzeugung derartiger origineller „Entwicklungsfarben" eignen. Die Formel des aus Resorcin und Nitrosodimethylanilin auf der Faser erhaltenen Farbstoffes ist:

Cl

O

HO $N(CH_3)_2$

N

Nitrosoblau MR oder Resorcinblau

D.R.P. 103921 und 108779 V. 332. Das Zusatzpatent beansprucht besonders die Verwendung der Monoalkyläther. Erfinder *Ullrich* bei den Farbwerken in Höchst.

In diesem Patente wird das Resorcin lediglich neben allen möglichen andern Phenolen erwähnt und kein praktisches Beispiel angeführt. Unter dem Namen Tannoxyphenol und Nitrosobase werden Mischungen von Resorcin mit Tannin und Nitrosodimethylanilin, sowie auch nur salzsaures Nitrosodimethylanilin in den Handel gebracht.

Die auf diese Weise erzeugten Blau sind lebhaft und verhältnismäßig sehr echt gegen Seifen und Licht. Auch Chlor wirkt nur wenig darauf ein.

Ungleich wichtiger sind die von *Bender* 1890 entdeckten Capriblau, welche 1. durch Kondensation von meta-Dialkylamido-p-Kresol mit Nitrosodialkylaminen entstehen, oder auch 2. dadurch, daß man das meta-Dialkylamido-p-Kresol nitrosiert und mit geeigneten Aminen in Reaktion bringt.

1. $(CH_3)_2N$ OH, CH_3 + 2 NO $N(CH_3)_2$

Cl

= $(CH_3)_2N$, CH_3, O, N, $N(CH_3)_2$

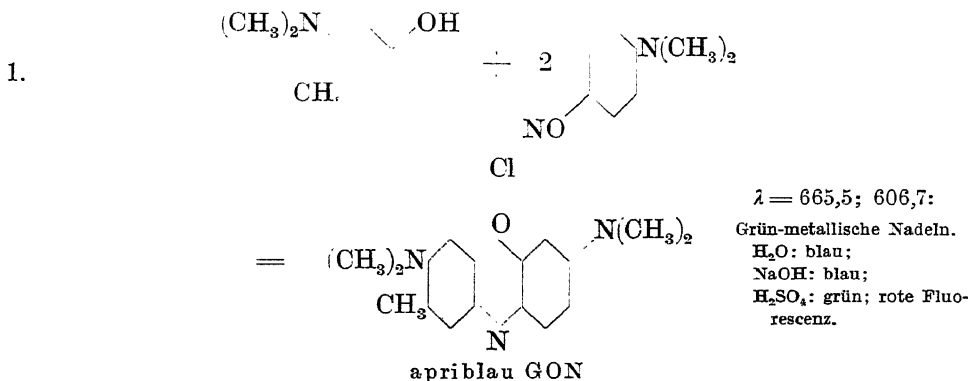
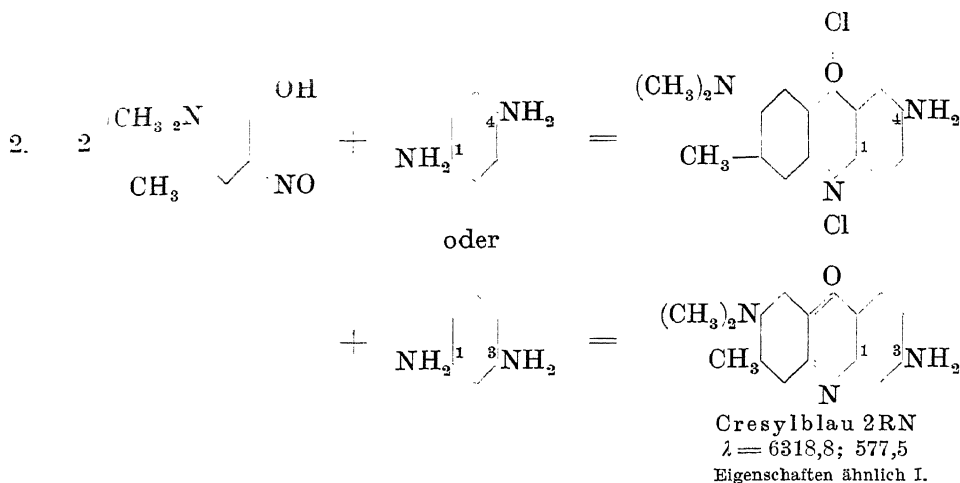
apriblau GON

$\lambda = 665{,}5;\ 606{,}7$:
Grün-metallische Nadeln.
H_2O: blau;
NaOH: blau;
H_2SO_4: grün; rote Fluorescenz.

2. 2 $(CH_3)_2N$, CH_3, OH, NO + NH_2 [1], [4] NH_2 = Cl, O, $(CH_3)_2N$, CH_3, N, [1], [4] NH_2

oder

+ NH_2 [1], [3] NH_2 = Cl, O, $(CH_3)_2N$, CH_3, N, [1], [3] NH_2

Cresylblau 2RN
$\lambda = 6318,8;\ 577,5$
Eigenschaften ähnlich I.

Die unter 1. erhaltenen Farbstoffe, welche natürlich auch aus dem p-Nitrosodiäthylanilin, sowie aus Benzylderivaten gewonnen werden können, kommen unter dem Namen Capriblau GON resp. V in den Handel[1]). Die Variante über Diamine unter Verwendung zweier Moleküle des Nitrosokörpers aus dem m-Dialkylamido-p-Kresol ist ein Schutzpatent und gibt wegen der teuren Nitrosobase bedeutend kostspieligere Farbstoffe. Diese Verfahren wurden ebenfalls von *Bender* 1892 erfunden[2]). Diese etwas röteren Farbstoffe kommen unter dem Namen Cresylblau 2RN (Dimethylprodukt) und 2BS (Diäthylprodukt) in den Handel.

Ebenfalls in die Gruppe der einfachen Phenoxazine gehört das Irisblau (Formel siehe S. 353), welches durch Kondensation von Nitrosoresorcin mit Resorcin bei nachfolgender Bromierung entsteht. Dieser Farbstoff, ein rötliches Blau (λ in Alkohol = 608,7 und 589,1, 567,0, 559,2, 541,5), erinnert in seiner chemischen Zusammensetzung etwas an das Eosin (s. S. 288) und ist wie dieses durch eine starke (grüne) Fluorescenz ausgezeichnet. Man verwendet den Farbstoff in geringer Menge zur Erzeugung reiner blauer Töne, ähnlich wie die Methylblau (s. S. 311). Er kommt als Ammoniumsalz in Pastenform in den Handel. Die Erfinder sind *Weselsky* und *Benedikt*[3]). Mit diesen Oxazinfarbstoffen, welche eine bis zwei auxochrome Gruppen enthalten, sind die einfachsten Produkte erschöpft und die technisch wichtigeren Verbindungen haben entweder mehr als zwei Auxochrome, oder sind Pheno-Naphthoxazine und reine Naphthoxazine.

Die Phenoxazine, welche die größte Bedeutung erlangt haben, sind die Abkömmlinge der Gallussäure und ihrer Derivate. Sie wurden, wie berichtet wird, durch einen Zufall aufgefunden, als *Horace Köchlin* den Versuch anstellte, das stark gelb-grün gefärbte p-Nitrosophenol mit Tannin und Brechweinstein durch Dämpfen auf Baumwolle zu fixieren. Man er-

---

[1]) Unter D.R.P. 62367, 63238, 71250, III. 382 beschrieben.

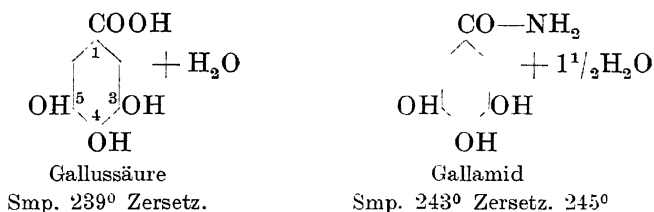
[2]) Unter den D.R.P. 74918, 75243, 75234 geschützt. III. 390 ff., III. 392 (L.).

[3]) 1890 bei der *B.A.S.F.* D.R.P. 14622, I. 563.

kennt sofort, daß bei diesem Versuche Oxazine entstehen müssen, denn wir haben gesehen, daß die auf S. 355 beschriebenen „Nitrosoblau“ durch die gleiche Reaktion auf der Faser hergestellt werden.

Die Ausgangsmaterialien der aus Gallussäure erhaltenen Oxazine sind ausschließlich Naturprodukte, und zwar kommen in erster Linie kleinasiatische Gallen, chinesische Gallen und Sumach (rhus coriaria) in Frage. Man verseift entweder die wässerigen Extrakte mit verdünnter Natronlauge in Gegenwart von etwas Sulfit, oder es wird gleichzeitig durch die Einwirkung von Ammoniak und Ammoniumsulfit das Tannin in ca. 50 : 50 % Gallussäure und deren Amid hydrolysiert. Näheres habe ich in den grundlegenden Operationen der Farbenchemie berichtet.

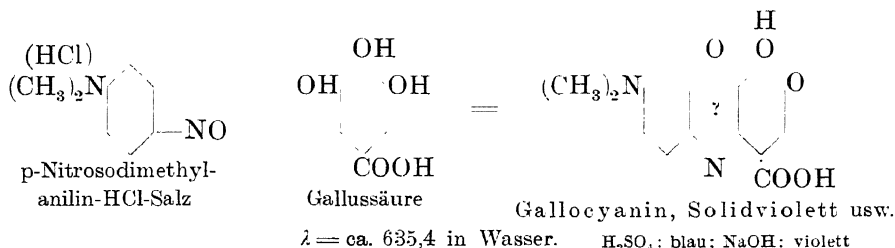
COOH (1), OH (3), OH (4), OH (5) $+ H_2O$ — $CO{-}NH_2$, OH, OH, OH $+ 1^1/_2 H_2O$

Gallussäure Smp. 239° Zersetz. — Gallamid Smp. 243° Zersetz. 245°

Die Oxazine aus Gallussäure und ähnlichen Verbindungen werden durch Kondensation von p-Nitrosodialkylaminen hergestellt. Meist ist es nötig, als Lösungsmittel Alkohol anzuwenden, weil ohne dieses Hilfsmittel das Nitroso-Amin zum größten Teile in das schon erwähnte Methylengrau verwandelt wird (s. S. 311 bei den Azinen).

Es sind außerordentlich zahlreiche Oxazine aus der Gallussäure erhalten worden und man nennt diese Produkte nach dem ersten technisch wichtigen Farbstoff meist „Gallocyanine“. Das Gallocyanin, wie schon erwähnt, durch Zufall von *Horace Köchlin* entdeckt, hat die Formel:

(HCl) $(CH_3)_2N$—C₆H₄—NO (p-Nitrosodimethylanilin-HCl-Salz) + Gallussäure (OH, OH, OH, COOH) = $(CH_3)_2N$ … N … O, O(H), O, COOH (Gallocyanin, Solidviolett usw.)

p-Nitrosodimethyl-anilin-HCl-Salz — Gallussäure — Gallocyanin, Solidviolett usw.

λ = ca. 635,4 in Wasser. H_2SO_4: blau; NaOH: violett

D.R.P. 19580, I. 269. *Köchlin*: Moniteur scientifique (3) 13, 292 (1883) und Bull. de la Soc. Ind. d. Mulhouse 53, 206 (1883); *Bernthsen*: Verh. Heidelberg (1886), 5. Heft; siehe auch *Schultz*: Farbstofftabellen.

Es bildet sich in einer Ausbeute von ca. 60 % beim Eintragen von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin in eine kochende Suspension von Gallussäure in Methylalkohol, und man hat gefunden, daß sich der Äthylalkohol zu diesem Zwecke bedeutend weniger gut eignet. Man verfährt meist in der Weise, daß man z. B. 70 kg möglichst reine krystallwasserhaltige Gallussäure in 800 kg Methylalkohol, unter Rückfluß im Emaillekessel (Wasserbad), zum Kochen erhitzt und dann das feuchte, aber gut ab-

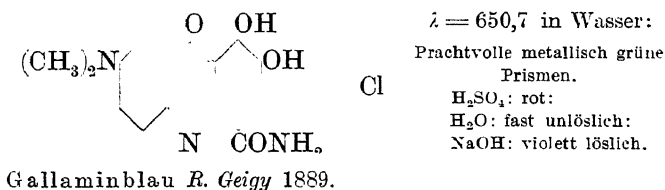
geschleuderte Nitrosodimethylanilin (115 bis 125 kg) im Laufe von 5 Stunden in gleichmäßigen Portionen in 3 bis 10 Malen einträgt.

Man braucht zur Beendigung der Reaktion ungefähr zwei Moleküle des Nitrosokörpers, indem sich der zuerst gebildete Leukokörper mit dem überschüssigen Nitrosokörper sofort zum Farbstoff oxydiert. Ein „Ausblasen" des Farbstoffes, wie es a. a. O. vorgeschrieben ist, hat nicht stattzufinden. Die Arbeit mit dem giftigen Methylalkohol ist im Betriebe sehr unangenehm, und auch die Verluste des niedrig siedenden und teuren Lösungsmittels sind in Rechnung zu setzen.

Das Gallocyanin löst sich in der Form seines Chlorhydrates mit blauer Farbe in kochendem Wasser. Auch Natronlauge und Ammoniak bilden Salze mit den Hydroxylgruppen und der Carboxylgruppe. Durch Digerieren des feuchten Farbstoffes bei ca. 80° mit überschüssigem Natriumbisulfit entsteht eine leichtlösliche Bisulfitverbindung, welche sich besonders für die Wollfärberei eignet (Gallocyanin BS).

Mit Chromacetat aufgedruckt, entsteht beim Dämpfen im „Mather-Platt" der blauviolette Chromlack, welcher sich durch ziemlich gute Lichtechtheit und genügende Seifenechtheit bei mäßiger Alkaliechtheit auszeichnet. Das Gallocyanin ist eines der interessantesten Druckblau, welches bekannt ist. Verwendet man an Stelle der freien Gallussäure das Gallussäureamid (s. S. 357), so entsteht das etwas grünstichigere Gallaminblau von *Rudolf Geigy*:

Gallaminblau *R. Geigy* 1889.

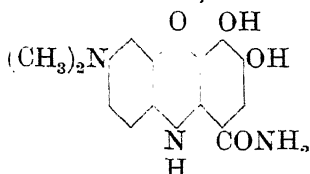
D.R.P. 48996, II. 169.

In diesem Falle kann man vorteilhaft in Äthylalkohol kondensieren.

Der Farbstoff wird wegen seiner Schwerlöslichkeit für den Druck vorteilhaft in die Bisulfitverbindung verwandelt (Gallaminblau-Teig)[1]. In dieser Form erzeugt er auf chromierter Wolle sehr schöne und lebhafte Violett-Blau von bemerkenswerter Echtheit. Ungleich bedeutender aber ist das Modernviolett oder Moderncyanin 1900 (D. H.), welches die Leukoverbindung des Gallaminblaus ist. Man erhält es nach den Angaben des Patentes durch Reduktion des in Natronlauge gelösten Farbstoffes mit Schwefelwasserstoff und auch anderen Reduktionsmitteln, wobei man das Gemisch mit Salzsäure ansäuert. Man kann auch die Reduktion mit Ameisensäure und Thiosulfat vornehmen, ein Umgehungsverfahren, welches

[1]) Eine grau-grüne Paste aus Gallaminblau + $NaHSO_3$ bei ca. 80° in 1—2 Tagen. 1 Teil Gallamid und 4 Teile Bisulfit.

der Firma *J. R. Geigy* erteilt wurde, weil nicht bekannt war, daß Ameisensäure und Thiosulfat Oxazine zu Leuko-Oxazinen zu reduzieren imstande sind. (D.R.P. 233179; X. 267.)

Graues bis grünes Pulver; λ des oxydierten Farbstoffes wie Gallaminblau.
NaOH: grau-violett;
H_2SO_4: grau-violett.

$(CH_3)_2N$ — O, OH, OH, N, H, $CONH_2$

Darstellung s. *Fierz*: G.O.d.F.-Ch.

Moderncyanine 1900 TC, Gallaminblau für Druck, Modernviolett und noch sehr viele andere Namen!

D.R.P. 108550. V. 338 und verschiedene Zusatzpatente.

Das Modernviolett von *De la Harpe* und *Vaucher* ist ohne Zweifel der wichtigste blaue Druckfarbstoff, weil er sich durch gute Echtheiten auszeichnet, welche sonst nur bei Küpenfarbstoffen, allerdings in noch erhöhtem Maße, angetroffen werden. Es gibt infolge seiner ausgezeichneten Löslichkeit gut durchgedruckte Muster und läßt sich auch vorzüglich mit Chlorat ätzen. Mit der Zeit oxydiert sich dieser Leukokörper, weshalb er in wohlverschlossenen Büchsen aufbewahrt werden soll. Die genaue Darstellungsweise findet sich in den G. O. d. F.-Ch.

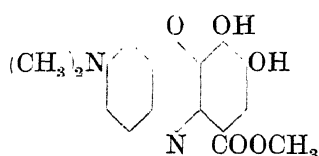
Der Erfinder des Gallaminblau war merkwürdigerweise der Meinung, daß sich das Diäthylanilin nicht zur Gewinnung technisch interessanter Oxazine eigne, aber es hat sich gezeigt, daß sich das dem Gallaminblau entsprechende Diäthylderivat fast ebenso leicht gewinnen läßt. Dieser Farbstoff, dessen Formel wohl nicht niedergeschrieben zu werden braucht, färbt ein bedeutend grünstichigeres Blau als Gallaminblau oder dessen Leukoverbindung und stellt eine willkommene Bereicherung der Farbenskala dar. Das von *Bierer* im Jahre 1893 erfundene Coelestinblau[1] ($\lambda = 654{,}5$; 600,2; 552,2 in H_2O. Reaktionen wie Gallaminblau), auch Coreïn RR (Pulver); Äthylblau (Gy.)[2]) wurde ebenfalls in die Leukoverbindung übergeführt, wo es die gleich günstigen Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

Diese beschriebenen Gallocyanine wurden dann durch *De la Harpe* zusammen mit seinen Mitarbeitern in die verschiedensten Derivate übergeführt, welche so zahlreich sind, daß man unmöglich alle eingehend beschreiben kann. Neben den Dialkylnitrosaminen wurden auch das mono-Methyl-p-Nitroso-Anilin mit Gallussäure und Derivate nach den beschriebenen Methoden kondensiert, wobei bedeutend violettere Farbstoffe gebildet werden. Es sind dies die Chromheliotrope (D. H.).

Ferner bilden sich beim Erwärmen der Leukogallocyanine auf ca. 100° in wässeriger Lösung etwas andere Druckfarbstoffe, die unter den Namen Violett modern N und Modernviolett N im Handel anzutreffen sind; sie

[1]) Siehe auch *Georgievics*, 5. Aufl., S. 325. [2]) D.R.P. 76937, IV. 485 (D. u. H.).

sind ein wenig röter als das Gallaminblau (ca. $\lambda = 642{,}1$ und 548,5 gegen 650,7). Wahrscheinlich ist die Carboxylgruppe abgespalten. Die den Gallocyaninen entsprechenden Methylester sind unter dem Namen Prune wohlbekannt und wurden schon 1886 von *Kern* entdeckt. Sie haben die ziemlich gleiche Nuance wie die eben beschriebenen Farbstoffe ($\lambda = 650{,}7$ und 594,8) und entstehen aus dem Gallussäure-Methylester durch Einwirkung von p-Nitrosoalkylaminen in Methylalkohol:

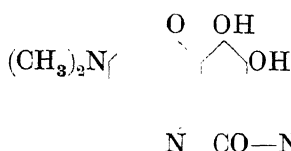
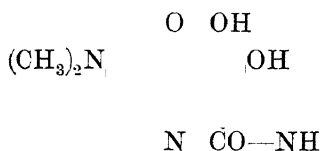
O OH
$(CH_3)_2N$ OH
N $COOCH_3$

$\lambda = 650{,}7$; 594,8 [Prune pure (S)]:
H_2O: blau;
Alkohol: blau-rot;
metallisch glänzende Kristalle oder Teig;
NaOH: violett;
H_2SO_4: blau.

Prune: D.R.P. 45786. II. 157.

Das Prune pure [Kern (S)] wird in ziemlich großen Mengen im Kattundruck verwendet, wo es ähnlich gute Eigenschaften wie das Gallocyanin aufweist. Es ist in Wasser leicht löslich und gibt daher glatte Drucke. Die Chromocyanine sind die Leukosulfosäuren derartiger Gallocyanine und werden ebenfalls im Kattundruck verwendet[1]. Einige der Chromocyanine (auch solche aus Gallaminblau und Gallocyanin sind im Handel) sind nach *Schultz-Formanek* Mischungen.

Die Anilido-Gallocyanine aus dem Gallussäureanilid sind bedeutend rotstichiger als die Gallaminblau und werden genau gleich gewonnen[2]. Sie kommen unter dem Namen Gallanilviolett (R, B, aus Dimethyl- resp. Diäthylanilin) in den Handel. Sie sind etwas schwer löslich. Die Sulfosäure des Gallanilviolett, welche auch einfach durch Kondensation von Gallocyanin mit Anilin und nachfolgende Sulfuration erhalten wird, ist das wichtige Delphinblau B, welches Wolle auf Chromsud indigoblauecht färbt und auch im Kattundruck Verwendung findet:

O OH
$(CH_3)_2N$ OH
N CO—NH

O OH
$(CH_3)_2N$ OH
N CO—NH— $-SO_3Na$

$\lambda = 543{,}5$

Gallanilviolett
D.R.P. 50998, II. 169.
Alkohol: blau;
H_2O: blau-rot;
H_2SO_4: rot;
NaOH: blau.

Delphinblau B
D.R.P. 55942, II. 172.
H_2SO_4: violett;
NaOH: blau;
H_2O: blau-violett.

Ob aber diese Farbstoffe wirklich in einem so einfachen Verhältnisse stehen, wie die Formeln vermuten ließen, bleibe dahingestellt, weil nicht

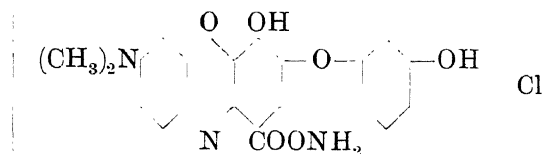
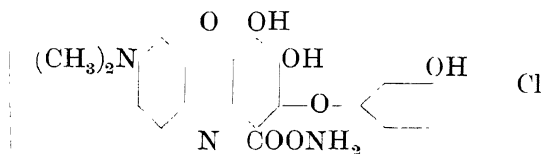
[1] D.R.P. 104625, V. 335, von *de la Harpe* erfunden.
[2] D.R.P. 50998, II. 169; *J. Möller*, 1889.

mit Sicherheit festgestellt ist, ob der Farbstoff aus Gallocyanin und Anilin wirklich identisch ist mit jenem aus Gallussäureanilid und p-Nitrosodimethylanilin. Das reine Anilid des Gallocyanins ist eine prachtvoll krystallisierte Substanz, die in wohlausgebildeten Prismen erhalten wird, mit grünem Metallglanz (Präparat der Sammlung der E. T. H.).

Es gelingt nun auch, sowohl das Gallocyanin als auch das Gallaminblau, sowie deren Leukoverbindungen mit verschiedenen andern Körpern zu kondensieren. Besonders wichtig sind die Kondensationsprodukte, die in essigsaurer oder ameisensaurer Lösung (auch Suspension) mit Resorcin, Formaldehyd, Ammoniak und Naphtholsulfosäuren erhalten werden[1]. Besonders interessant ist das Kondensationsprodukt mit Resorcin, weil es sehr waschechte und auch leichtlösliche Verbindungen ergibt, deren Formel vermutlich die folgende ist:

O OH
$(CH_3)_2N$ —O— —OH Cl
N $COONH_2$

oder

O OH
$(CH_3)_2N$ OH OH Cl
—O—
N $COONH_2$

$\lambda = 644{,}5;\ 594{,}8$

resp. deren Leukokörper. Es sind dunkle Pulver oder Pasten, deren Reaktionen ähnlich jenen des Delphinblau B sind.

Derartige Leukokörper entstehen durch Addition und gleichzeitige Reduktion der Oxazine und kommen unter dem Sammelnamen der Phenocyanine (DH); Gallazine, Gallazolblau G (Gy.) in den Handel; VS, R, TC, wobei die rötesten Nuancen aus dem Gallocyanin, die grünsten aus dem Cölestinblau entstehen[2]. Man kondensiert die Gallocyanine am besten in Emaillegefäßen mit Aluminiumdeckel und Ölbad. Sie kommen fast immer in Teigform in den Handel. Durch Erhitzen dieser Kondensationsprodukte mit Sulfit (Bisulfit) kann man leicht aussalzbare Farbstoffe erhalten, die als trockene Pulver verkauft werden[3]. Die Phenocyanine geben schön grünblaue Töne (z. B. Phenocyanin VS; $\lambda = 670{,}0$ in Wasser).

Bei alkalischer Kondensation des Gallocyanins mit Resorcin entstehen ähnliche Farbstoffe, die als Ultracyanin B und R im Handel sind[4].

Die Kondensationsprodukte mit Ammoniak, welche eine ganz analoge Konstitution wie jene mit Resorcin haben, sind unter dem Namen Amido-

[1]) Gallazine: D.R.P. 77452, 79839, IV. 495 ff.
[2]) D.R.P. 77452, 79839, IV. 495 ff.
[3]) D.R.P. 77452, 84775, IV. 499, 499; *de la Harpe*.
[4]) *Steiner*: D.P.A. C. 17165 versagt; 1908. IX. 255.

gallaminblau bekannt. Es sind die Leukokörper, welche nachträglich wie das Modernviolett erzeugt werden[1]. Sie geben waschechte Blautöne von sehr guten Eigenschaften (*de la Harpe*). Bei Verwendung von p-Diaminen entstehen die Anthracyanine D. H. von *Lorétan*, z. B. aus Gallaminblau und p-Diäthylamidoanilin ($\lambda = 662{,}9$)[2].

Sehr viele der im Handel befindlichen Gallocyanine sind Mischungen, und es werden nur wenige davon in großen Mengen verwendet. Die wichtigsten Farbstoffe sind das Modernviolett und das Gallocyanin. Auch grüne Oxazine sind bekannt geworden. Es sind entweder Nitroverbindungen, welche aus sulfurierten Gallocyaninen entstehen, ähnlich wie sich das Methylengrün aus dem Methylenblau gewinnen läßt (s. d. S. 370), oder dann sind es Kondensationsprodukte von Gallocyaninen mit Formaldehyd. Die Nitroverbindungen werden aus den sogenannten Indalizarinen, das sind sulfurierte Gallocyanine, erhalten[3], oder dann werden sie aus den beiden Gallaminblau, die aus Gallaminsäure und Nitrosodimethyl- resp. Diäthylanilin erhalten werden, in wässeriger Lösung mit Formaldehyd gewonnen. Mit viel Formaldehyd (z. B. 37 kg Cölestinblau und 9 kg 40%igen Formaldehyd) in salzsaurer Lösung entstehen bei 90° leichtlösliche gelbgrüne Farbstoffe (Chrombeize!), während in Abwesenheit von Mineralsäure blaue Töne erhalten werden. Mit weniger Formaldehyd (statt 9 kg nur 4 kg) wird ein mehr blauer Farbstoff gebildet. Diese schönen Oxazine, deren Bildung an jene der Dicyanine (siehe unter Chinolinfarbstoffe) erinnert, sind unter den Namen Gallogrün und auch Modernblau bekannt, und in verschiedenen Patenten in vielen Beispielen eingehend beschrieben[4]. Man verdankt die intensive Bearbeitung dieser heute unentbehrlichen Druckfarbstoffe in erster Linie den Chemikern von *Durand & Huguenin*, welche Firma auch heute noch führend auf dem Gebiete der Druckpräparate zu sein scheint (Indigosol, siehe S. 448).

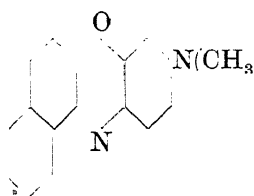
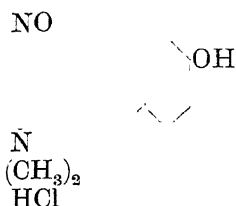
Naphthophenoxazine.

Die Reaktionen, welche man mit Phenolen der Benzolreihe ausführen kann, lassen sich bis zu einem gewissen Grade auch mit Naphtholen und Dioxynaphthalinen verwirklichen, so in der Tat in dem ersten und noch heute gebrauchten Oxazin, dem Meldolablau oder Naphtholblau[5], welches dieser ausgezeichnete Gelehrte schon im Jahre 1879 dadurch erhielt, daß er β-Naphthol mit p-Nitrosodimethylanilin kondensierte. Die Reaktionsgleichung erfordert zwei Moleküle Nitrosokörper, damit der Leukokörper zum Farbstoff oxydiert werde.

[1] D.R.P. 199846, IX. 238. [2] D.R.P. 189940/1, IX. 234.

[3] D.R.P. 104625, 105736, I. 335; *de la Harpe, Lorétan* und *Vaucher* (1906).

[4] Siehe z.B. D.R.P. 167805, VIII. 501, 9 Beispiele; D.R.P. 171459, VIII. 504, *C. Oswald, de la Harpe* und *H. Lorétan.*

[5] Weitere Namen siehe weiter unten und auch bei *Schultz* und *Colour-Index.*

NO OH N $(CH_3)_2$ HCl — O N $N(CH_3)_2$ Cl

H_2O: violett; HCl: blau; H_2SO_4: dunkelgrün; NaOH: braun; unlöslich; Alkohol: blau.

λ in H_2O: 622,3; 573,2; 533,4

Meldola: Ber. 12. 2065 (1879). *Witt*: Ber. 23 (1890). *Nietzki* und *Bissi*: Ber. 25, 2994 (1892) und a. a. O.

Das Meldolablau wird am einfachsten in Äthylalkohol in einem Emaillekessel fabriziert, und man gibt die nötige Menge salzsaures Nitrosodimethylanilin, wie beim Gallaminblau, zu der kochenden alkoholischen Lösung des β-Naphthols in gleichmäßigen Portionen. Der Farbstoff fällt in der Form des salzsauren Salzes in grünglänzenden Nädelchen aus.

Die Fabrikation des Meldolablau ist äußerst lästig, weil der trockene Farbstoff die Schleimhäute stark reizt und bei vielen Menschen eine so heftige Wirkung hervorruft, daß das Arbeiten fast unmöglich ist (Nießblau)[1]. Auch haben seine Tannin-Brechweinsteinlacke diese unangenehme Eigenschaft, so daß man die Färbungen nach Jahren an ihrem charakteristischen Geruche erkennen kann. Das Meldolablau ist recht leicht in Wasser löslich und seine Lacke sind mäßig licht- und waschecht. Es wurde als Streckmittel für Indigo einst viel verwendet, und auch im Kattundruck wird es trotz seiner etwas rötlich-stumpfen Nuance immer gebraucht. Die Gallocyanine haben dem Verbrauche starken Abbruch getan, dagegen wird Meldolablau in sehr bedeutenden Mengen in der Lederfärberei verwendet, wo es zusammen mit Bismarckbraun, Chrysoidin und andern basischen Azofarbstoffen zur Herstellung schöner echter Blauschwarz unentbehrlich geworden ist. Durch Überfärben mit sauren Farbstoffen erhält man sehr lichtechte Töne, die nicht abreiben.

Eine gute Fabrikationsvorschrift findet sich in *Schultz'* Farbstofftabellen, aber man gibt nicht die ganze Menge des Nitrosokörpers hinzu, weil dies eine zu heftige Reaktion bedingen würde. Man kann auch von vornherein Chlorzink hinzugeben, damit das schwerlösliche Chlorzinkdoppelsalz sofort ausfalle und so der weiteren Oxydation entzogen werde.

Man verwendet z. B. 20 kg reines β-Naphthol, 200 Liter Alkohol und 40 kg p-Nitrosodimethylanilin (zwei Moleküle!).

Das Meldolablau kann wie die Oxazine im allgemeinen leicht mit andern Molekülen zur Reaktion gebracht werden, und eines der interessantesten Derivate ist das von *M. Hoffmann* und *A. v. Weinberg* erfundene Neublau, welches aus Meldolablau und p-Amidodimethylanilin entsteht. Man erwärmt zur Herstellung dieses Farbstoffes ein Molekül Meldolablau mit einem Molekül p-Amidodimethylanilin, oder einfacher, man verwendet

[1]) Nach einem Patente von *Cassella* wird vorgeschlagen, daß man derartige Farbstoffe unter Zusatz von etwas Öl (Mineralöl, Monopolöl) mahlen solle.

zur Herstellung des Produktes einen großen Überschuß an p-Nitrosodimethylanilin.

Die Kondensation erfolgt leicht schon bei 70° im Emaillegefäß innerhalb 2 Stunden, wonach man durch Zugabe von Chlorzinklösung den Farbstoff als Doppelsalz ausfällt. Die Konstitution des Neublau ist:

Cl

O

$(CH_3)_2N$ -NH— N$(CH_3)_2$

N

Neublau, Echtblau, Metaminblau, Naphtholblau B usw.

$\lambda = 623{,}9;\ 574{,}5;\ 534{,}8.$

Eigenschaften sehr ähnlich dem Meldolablau.

D.R.P. 56722, 61662, III. 374. (C.)

Die Echtheiten dieses Amidokörpers sind bedeutend besser als die des Meldolablau, aber der Farbstoff hat die gleich unangenehmen physiologischen Eigenschaften wie der Stammkörper. Die Nuance ist reiner und blauer, aber die drei Absorptionsbanden weisen darauf hin, daß kein sehr lebhaft gefärbtes Produkt vorliegt. Ganz allgemein ist zu bemerken, daß bei der Fabrikation des Meldolablau und des Neublau meist Mischungen der beiden Farbstoffe erhalten werden, weil, wie aus den Reaktionsgleichungen hervorgeht, immer die Möglichkeit besteht, daß sich bereits gebildetes Meldolablau mit mehr Nitrosokörper nicht nur oxydiert, sondern auch kondensiert. Dies ist um so leichter der Fall, als der Leukokörper besonders zu dieser Kondensation geeignet ist und aus dem Nitrosokörper auch p-Amidodimethylanilin gebildet wird, welches sich an der Reaktion beteiligen kann. Aus einem Teil des Nitrosokörpers entsteht immer eine gewisse Menge an Methylengrau (siehe S. 311), und besonders bei der Herstellung des Gallocyanin werden oft bis zu 50% in diesen Azinkörper übergeführt. Diese grauen Produkte, von denen jenes, welches aus den Mutterlaugen der Gallocyaninfabrikation erhalten wird, am rötlichsten ist (Methylengrau R und andere Bezeichnungen), sind ein lästiges Nebenprodukt, und sie werden zu sehr geringen Preisen (50 Ct. pro Kilogramm Teig 20% und weniger!) als Druckgrau angeboten. Die teuerste Zutat dieser Pasten ist die Essigsäure, und das Gebinde (Petrolfaß). Methylengrau G usw. ist der Azinkörper, welcher bei der Darstellung des Cölestinblau (s. d.) entsteht.

Wenn man das Meldolablau statt mit p-Amidodimethylanilin mit Dimethylamin kondensiert, dann tritt die Alkylamidogruppe in meta-Stellung zum Sauerstoffatom ein unter gleichzeitiger Bildung des Leukokörpers, welcher aber leicht zum Farbstoff reoxydiert wird[1]).

---

[1]) D.R.P. 54658; *Hoffmann* und *Weinberg* (1890), III. 373.

O

$(CH_3)_2N$— $N(CH_3)_2$

N

Grünes Pulver:
H_2O: grünblau;
H_2SO_4: rotbraun;
NaOH: unlöslich grün.

Neumethylenblau GG

$\lambda = 663{,}0$ und 604,4, also fast so grünstichig wie Thiazinblau und grüner als Cölestinblau.

Es hat sich dann gezeigt, daß sich auch das Anilin mit Meldolablau kondensieren läßt, und zwar erfolgt diese interessante Kondensation schon bei gewöhnlicher Temperatur beim einfachen Mischen der Komponenten, und etwas rascher bei 50° [1]. Aber diese Derivate werden wegen ihrer ungenügenden Alkaliechtheit nicht in den Handel gebracht [2].

Das Neumethylenblau und das Neublau sind wichtiger als das Meldolablau und werden in ziemlichen Mengen zum Drucken von Kattun verwendet. Die Lichtechtheit ist als mittel bis gut zu bezeichnen (2 bis 3 gegen nur 5 bis 4 des Meldolablau) und die Reinheit übertrifft jene des alten Produktes um ein Wesentliches, ohne die Schönheit der Gallocyanine ganz zu erreichen.

In die gleiche Klasse der Pheno-Naphtho-Oxazine gehören jene Farbstoffe, welche aus α-Naphthylamin und salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-amidophenol entstehen, eine Reaktion, die insofern wichtig ist, als dabei eine verhältnismäßig sehr komplizierte Substanz, eben das Diäthyl-m-Amidophenol, erstmals Verwendung gefunden hat. Dieses Produkt wurde dann zur Herstellung der Rhodamine herbeigezogen, welche auf S. 273 besprochen wurden.

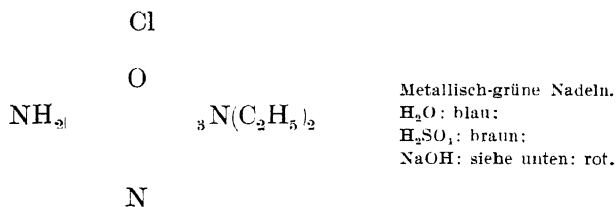
Bei der Kondensation des α-Naphthylamins mit dem Nitrosokörper wird ein Diamido-Oxazin erhalten, welches die untenstehende Formel hat:

Cl

O

NH_2 $N(C_2H_5)_2$

N

Metallisch-grüne Nadeln.
H_2O: blau;
H_2SO_4: braun;
NaOH: siehe unten: rot.

Nilblau A von *Th. Reißig* (1888).

$\lambda = 644{,}5$ und 592,2.

(*B.A.S.F.*) D.R.P. 45268, 49844, 74391, II. 173, 177, III. 381.

[1]) Siehe D.R.P. 56722.

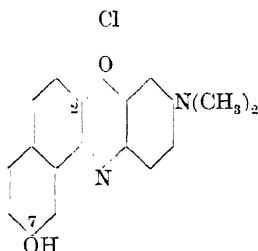
[2]) Siehe *Friedländer*, III. 375, und besonders *R. Nietzki* und *A. Bossi*: Ber. 25, 2998 (1892); *Hirsch* und *Kalkhoff*: Ber. 23, 2992 (1890); *Witt*: D.R.P. 61662, in welchem eine Variante der Darstellung des Neumethylenblau angegeben wird, die darin besteht, daß man das fertige Meldolablau einfach in der Reaktionslösung mit Natronlauge behandelt, solange sich der neue Farbstoff ausscheidet, welchen *Witt* mit Cyanamin bezeichnet (III. 377). Es kondensiert sich hierbei das bei der Kondensation entstandene Dimethylanilin mit dem Meldolablau, aber die Endprodukte sind nicht ganz einheitlich (Nitrosophenol).

Das Nilblau färbt, wie aus den Absorptionsbanden hervorgeht, ein ziemlich reines Blau. Die Kondensation des Nitrosodiäthyl-m-Amidophenols erfolgt am besten in essigsaurer Lösung (siehe das Patent). Das Nilblau wird heute wenig verwendet, obschon es bedeutend echter als das Methylenblau ist. Für den Druck eignet es sich wegen der etwas geringen Löslichkeit weniger, es bildet eine Leukoverbindung, die sich leicht zum Farbstoff reoxydiert. Das Nilblau 2 B entsteht genau gleich wie das Nilblau A, wenn man statt des α-Naphthylamins das Benzyl-α-Naphthylamin zur Kondensation verwendet. Es ist bedeutend grünstichiger ($\lambda = 656{,}7$ und $600{,}2$).

Die freie Base wird durch Natronlauge ausgefällt und löst sich mit grüner Fluorescenz in Äther wie das Nilblau A.

Das Nilblau 2 B ist nach den Angaben des *Colour-Index* außerordentlich alkaliempfindlich (Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Glas!), während sich das Nilblau A sehr gut zum Nachweise von Neutralfett in mikroskopischen Präparaten eignet, welches durch diesen Farbstoff infolge der Bildung von Diäthylamino-Pheno-Naphthoxazon (partielle Hydrolyse) rot gefärbt wird.

Das Muskarin entspricht in seiner Zusammensetzung dem Meldolablau, es entsteht bei der Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit 2.7-Dioxynaphthalin. Es ist ein mäßig lebhaftes rötliches Blau ($\lambda = 630{,}4,\ 575{,}7,\ 536{,}6$), welches die untenstehende Zusammensetzung hat:

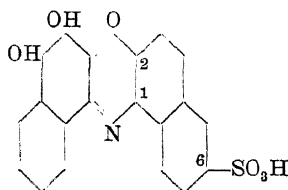
Cl
O
$N(CH_3)_2$
2
N
7
OH

Braunes oder metallisch-grünes Pulver
H_2O: heiß blauviolett;
H_2SO_4: blaugrün;
NaOH: braune Lösung.

Muskarin von *J. Annaheim* (1885).

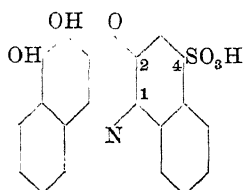
D.R.P. versagt, A.P. 413562, F.P. 178364. *Nietzki* und *Bossi*: Ber. 25, 2094 (1892).

Dieser Farbstoff ist wenig echt und heute von den vorteilhafteren Gallocyaninen sozusagen verdrängt. Er ist leichter löslich als das Meldolablau und wurde in geringer Menge im Kattundruck verwendet.

Zum Schlusse dieses Kapitels sollen noch die beiden Alizaringrün G und B von *Elsässer* erwähnt werden, welche aus den beiden isomeren Amidonaphtholsulfosäuren 1.2.6 und 1.2.4 durch Kondensation mit β-Naphthochinonsulfosäure entstehen.

OH O
OH
2
1
N
6 —SO_3H

Alizaringrün G

D.R.P. 82097, 82740, IV. 500 ff.

OH O
OH
2 4 SO_3H
1
N

Alizaringrün B

D.R.P. 82740, IV. 502

W. D. & Co.

Beide Alizaringrün sind nicht besonders lichtecht und die Wasserkochechtheit (auf Wolle) ist nach modernen Begriffen ungenügend. Vor der Einführung der besseren Chrom-Azofarbstoffe (siehe z. B. S. 176) wurden diese Produkte in ziemlichen Mengen verbraucht, dürften jedoch heute kaum mehr anzutreffen sein. Sie sind wissenschaftlich dadurch interessant, daß sie die einzigen reinen Hydroxylderivate der Naphthoxazinreihe darstellen und dem Irisblau (siehe S. 356) an die Seite zu stellen sind. Es sind dunkle Pulver, die sich in Wasser mit grünblauer Farbe lösen.

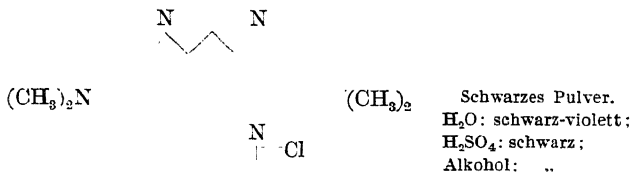
Marke G in H_2SO_4: grün; Marke B in H_2SO_4: violett.

Fraglicher Konstitution ist das sogenannte Echtschwarz von *Bender* (1889), welches aus Nitrosodimethylanilin und m-Oxydiphenylamin entsteht. Vielleicht ist die Konstitution untenstehende:

N N

$(CH_3)_2N$ $(CH_3)_2$

N Cl

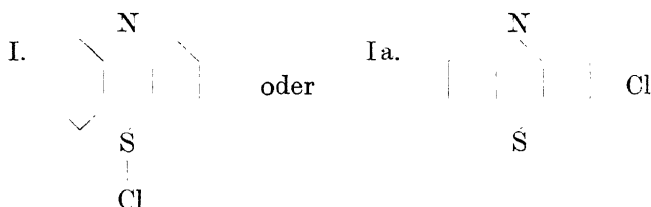
Schwarzes Pulver.
H_2O: schwarz-violett;
H_2SO_4: schwarz;
Alkohol: „

D.R.P. 50612, II. 184.

Das Echtschwarz erzeugt mit Eisen und Sumachgerbstoff ein sehr lichtechtes Tiefschwarz, welches Anilinschwarz in bezug auf Chlorechtheit überlegen ist und nur von den ganz echten Cibanon-Schwarz und Indanthrenschwarz übertroffen wird.

Zwölftes Kapitel.

Die Gruppe der Thiazine.

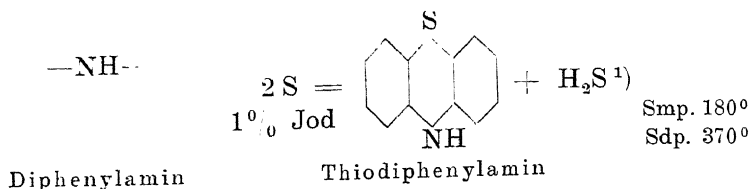
Thiazinfarbstoffe.

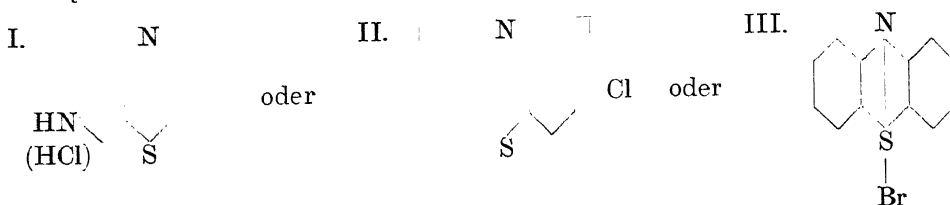
Die Thiazine leiten sich von der Grundsubstanz Phenaz-Thioniumchlorid ab, welchem man die untenstehende Formel erteilt:

Die Konstitution dieser Farbstoffe wurde durch die bedeutenden Untersuchungen *A. Bernthsens* einwandfrei aufgeklärt[1]).

Der Leukokörper dieser Verbindungen ist das einfache Thiodiphenylamin, welches *Bernthsen* in vorzüglicher Ausbeute durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel erhalten hat.

[1]) Ann. 230, 73; 251, 1; Ber. 17, 611 (1884); Ber. (Referate) 18, 705. — Siehe auch die Zusammenstellung bei *Winther*, II., S. 444 über die verschiedenen Ansichten betreffend die Konstitutionen der Thiazine. *Green*: Ber. 32, 3155; *Kehrmann*: 33, 397; *v. Baeyer*: 38, 583; *A. Hantzsch*: 38, 2143; 39, 153. Kontraverse *Kehrmann-Hantzsch*: Ber. 39, 914; *O. Fischer*: 38, 3438 und a. a. O.

—NH— 2 S = [Thiodiphenylamin-Formel: S, NH] + H_2S[1]
1 % Jod

Diphenylamin Thiodiphenylamin Smp. 180° Sdp. 370°

Alle Thiazinfarbstoffe können als Derivate dieser beiden Verbindungen, nämlich des Leukokörpers oder des Oxydationsproduktes betrachtet werden. Die Diskussionen über die genauere Konstitution der Farbstoffe ist sehr rege gewesen, und man schreibt diese Produkte allgemein als ortho-Chinoide, wenngleich man sie ebensogut als para-Chinoide oder als Komplexsalze betrachten kann:

I. N, HN (HCl), S oder II. N, Cl, S oder III. N, S, Br

Kehrmanns Phenazthioniumbromid (orthochinoid, geschrieben wie Formel II). Siehe besonders *F. Kehrmann*: Ann. **322**, 1 (1902); Ber. **33**, 397 (1900).

Eine Bemerkung der Literatur würde darauf hindeuten, daß in der Tat komplexe Verbindungen vorliegen, weil *Lenz*[2]) mitgeteilt hat, daß es nicht möglich sei, aus dem salzsauren Methylenblau das Chlor in der Form von Chlorsilber abzuscheiden und daß es nötig sei, zuerst den Farbstoff mit Permanganat zu zerstören. Diese Behauptung ist in dieser Form nicht richtig, weil es sehr leicht gelingt, alles Chlor mit Silbernitrat aus wässeriger salpetersaurer Lösung auszufällen, nur dauert die Fällung wegen der feinen Verteilung des Niederschlages einige Stunden und das erhaltene Chlorsilber ist mit niedergerissenem Farbstoff verunreinigt. Versuche, die in meinem Laboratorium gemacht wurden, haben gezeigt, daß in der Kälte der Chlorsilberniederschlag kolloidal ausfallen kann. Kocht man dagegen die Lösung auf, dann fällt das blaugefärbte Chlorsilber in wenigen Minuten quantitativ aus.

Die Derivate des Phenazthioniumchlorides, welche technische Bedeutung haben, sind wenig zahlreich, aber einige davon sind große Produkte, die in verschiedenen Gebieten der Färberei verwendet werden. Man kennt, wie bei den Azinen, Amidoderivate und Oxyderivate des Grundkörpers, auch Naphthalinabkömmlinge sind zahlreich bekannt geworden.

Die verschiedenen Bildungsweisen der Thiazine sind u. a. in *Winthers* Werk zusammengestellt und es sind dort auf S. 445 deren elf angeführt. Mit wenigen Ausnahmen aber sind diese Methoden ohne technische

---

[1]) Der Zusatz von Jod wurde von *Kehrmann* und *Dardel* angegeben. Ber. **55**, 2346 (1922).

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. **34**, 39.

Dr. Heinrich Caro

1834–1910

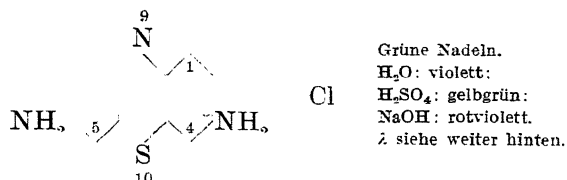
r der vielseitigsten Erfinder auf dem Gebiete der Farbenchemie.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Bedeutung und man fabriziert diese Farbstoffe nur auf zwei oder drei Arten.

Der erste Farbstoff, der auf diesem Gebiete bekannt wurde, ist das Violett von *Lauth*, welches dieser Forscher schon im Jahre 1876 in Mühlhausen entdeckt hat. Es wird wissenschaftlich als 3.6-Diamido-Phenazthioniumchlorid bezeichnet:

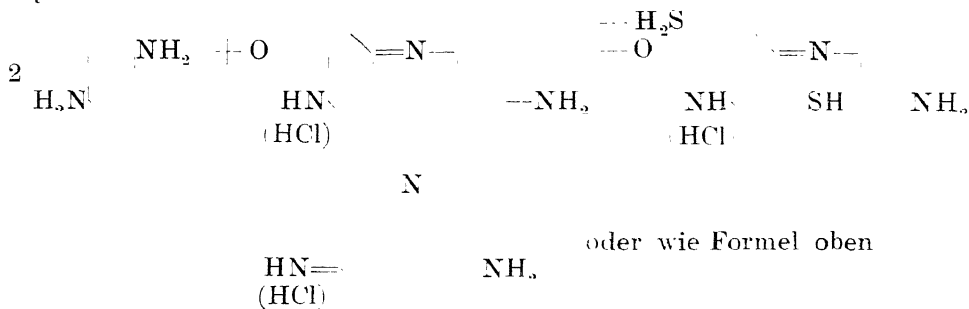
9 N, 1, Cl, NH_2 5, 4 NH_2, S 10

Grüne Nadeln.
H_2O: violett:
H_2SO_4: gelbgrün:
NaOH: rotviolett.
λ siehe weiter hinten.

Violett von *Lauth*, *Lauth*sches Violett.
(Ber. 9. 1035 (1876). *Bernthsen*, Annalen 230, 123 L.)

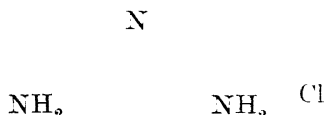
Man stellt diesen Farbstoff z. B. in der Weise her, daß man eine salzsaure Lösung von p-Phenylendiamin in verdünnter wässeriger Lösung mit Eisenchlorid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff oxydiert. Dabei entsteht sehr wahrscheinlich als Zwischenprodukt zuerst das Indamin, welches sich sofort mit dem freien Schwefelwasserstoff zum Mercaptan vereinigt (Thiophenol), und dieses wird darauf unter Ringschluß zum Farbstoff oxydiert:

2 H_2N NH_2 + O → HN (HCl) =N— —NH_2 $\xrightarrow[-O]{+H_2S}$ NH (HCl) =N— SH NH_2

N

HN= (HCl) NH_2 oder wie Formel oben

oder nach *Kehrmann*:

N

NH_2 NH_2 Cl

Das *Lauth*sche Violett bildet in festem Zustande grün-glänzende kleine Krystalle und färbt tannierte Baumwolle in lebhaften blau-violetten Tönen an. Technisch wird es nur in geringer Menge hergestellt, weil andere Farbstoffe billiger und lichtechter sind. An Stelle des Eisenchlorides kann man vorteilhaft sehr feinpulverisierten Braunstein verwenden.

Man gibt unter starkem Rühren zu einer Lösung von 22 kg p-Phenylendiamin in 1000 Liter Wasser und 200 Liter Salzsäure gleichzeitig aus zwei verschiedenen Gefäßen einerseits eine Aufschlämmung von 60 kg Braunstein (79 % MnO_2) in 300 Liter Wasser und andererseits 44 kg Schwefelnatrium gelöst in 400 Liter Wasser. Das Tempo wird so bemessen, daß der Braunstein und das Schwefelnatrium möglichst gleichzeitig mit dem p-Diamin reagieren können, 1/4 Stunde. Die Temperatur betrage ungefähr 25°. Man rührt noch eine Stunde und filtriert ohne weiteres ab, weil der Farbstoff ganz ausgefallen ist. Man löst den unreinen Farbstoff in ca. 400 Liter Wasser von 75°, filtriert und fällt mit Kochsalz aus. Die Ausbeute an trockenem Farbstoff beträgt ungefähr 12 kg. Das *Lauth*sche Violett wird meines Wissens nicht rein verwendet, sondern in geringer Menge in Mischung mit Methylenblau (s. weiter hinten) im ungefähren Verhältnis 1:2 unter dem Namen Gentianin (Gy.) verkauft.

Viel wichtiger als das *Lauth*sche Violett ist dessen Tetramethylderivat, das von *H. Caro* (BASF) erfundene Methylenblau. *H. Caro* fabrizierte das Methylenblau nach dem Verfahren von *Lauth*, d. h. er oxydierte p-Amidodimethylanilin in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid[1].

Das Verfahren *Caros* gab sehr schlechte Ausbeuten, und erst die grundlegenden Arbeiten von *Bernthsen* (loc. cit.) führten zu einer eleganteren und bedeutend billigeren Arbeitsweise.

Diese besteht darin, daß der Schwefelwasserstoff nicht in freier Form, sondern als die unbeständige Thiosulfosäure zur Verwendung kommt. Ferner verwendet man die Chromsäure als günstigeres Oxydationsmittel.

Schematisch verlaufen die verschiedenen Reaktionen wie folgt:

$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$ NH_2

NO $(CH_3)_2N$

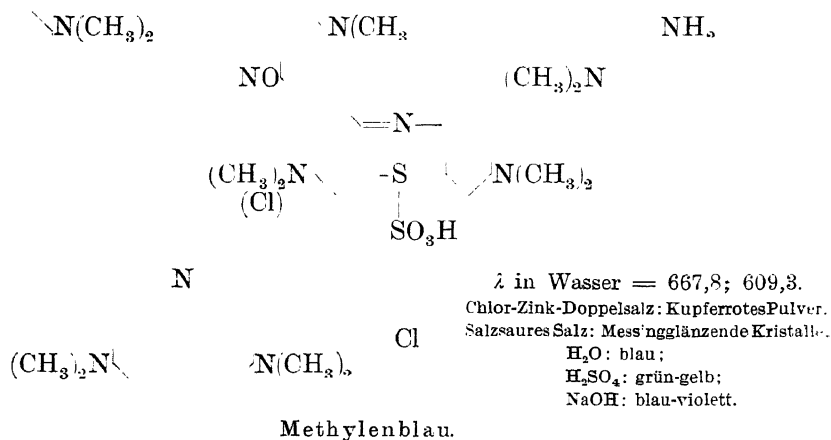
$=N-$

$(CH_3)_2N$ $-S$ $N(CH_3)_2$
(Cl)
SO_3H

N

$(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$ Cl

Methylenblau.

λ in Wasser = 667,8; 609,3.
Chlor-Zink-Doppelsalz: Kupferrotes Pulver.
Salzsaures Salz: Messingglänzende Kristalle.
H_2O: blau;
H_2SO_4: grün-gelb;
NaOH: blau-violett.

Die Darstellungsmethode habe ich in den Grundlegenden Operationen der Farbenchemie eingehend geschildert und es muß hier nur noch folgendes bemerkt werden. Man reduziert in der Technik nicht nur mit Zinkstaub, sondern das p-Amidodimethylanilin wird an den meisten Orten mit Eisen und Salzsäure aus dem p-Nitrosodimethylanilin hergestellt. Ferner benützt man zur Bindung der bei der letzten Ringkondensation auftretenden freien schwefligen Säure oft das Kupfersulfat,

[1]) *Caro* 1876, D.R.P. 1886, 24125, 38573, 39757, 45839, 46805, 47374; I. 247ff., II. 144ff. Literatur siehe bei *Schultz:* Farbstofftabellen. Das D.R.P. 1886 war das erste Farbstoffpatent des neuen deutschen Reiches.

welches jedoch, im Überschuß zugesetzt, sofort die Abspaltung von Formaldehyd bewirkt. Diese Tatsache erinnert sehr an die Bildung von Methylviolett aus Dimethylanilin (s. S. 251), welches nur in Gegenwart von Kupfersalz, eben durch die Abspaltung von Formaldehyd, erzeugt werden kann.

Die Fabrikation verläuft nur in Gegenwart von Chlorzink einigermaßen glatt, weil dieses den gebildeten Farbstoff sofort in der Form des schwerlöslichen Chlorzinkdoppelsalzes ausfällt und der weiteren Einwirkung der Oxydationsmittel, Chromsäure und Braunstein, oder wenn man mit Eisen reduziert hat, Ferrichlorid und Kupfersulfat entzieht.

Die „freie" Thiosulfosäure wird als Aluminiumsulfat + Natriumthiosulfat verwendet, die Fabrikation muß sehr sorgfältig überwacht werden, weil sonst große Unterschiede in der Ausbeute entstehen. Das Chlorzink, welches, wie oben erwähnt, zugesetzt wird, muß mit Chromsäure oder einem andern Oxydationsmittel (Hypochlorit, Ferrichlorid usw.) vor der Verwendung von allen reduzierenden Beimengungen befreit werden. Die Ausbeuten betragen ungefähr 60 % der Theorie.

Bemerkung zum Methylenblau.

Das Methylenblau ist dadurch ausgezeichnet, daß es bei der gemeinsamen Oxydation mit Thiosulfat eine Thiosulfosäure gibt. Diese ist in Wasser sehr schwer löslich und findet sich immer im unlöslichen Rückstand der Methylenblaureinigung. Ob sich die Thiosulfogruppe in ortho-Stellung zur —N= -Gruppe befindet, wie die Nitrogruppe im Methylengrün, kann nur vermutet werden (freundliche Privatmitteilung von Herrn *Kapeller*).

Die Methylenblauthiosulfosäure stellt schön ausgebildete kupferglänzende gestreckte Prismen dar, die schief abgeschnitten sind.

Das zinkfreie Methylenblau wird durch Umsetzen der Lösung des zinkhaltigen Produktes mit überschüssiger Soda erhalten, Abfiltrieren vom basischen Zinkkarbonat und Aussalzen mit Kochsalz. Sehr bemerkenswert ist, daß durch diese Behandlung nicht die freie Base erhalten wird, sondern eine sehr leicht lösliche nicht isolierte blaue Verbindung, welche beim Aussalzen das Chlorhydrat des Methylenblau gibt. (Die freie Base wurde von *A. Bernthsen* durch Digerieren des Chlorhydrates mit frisch gefälltem Silberoxyd gewonnen. Sie scheint eine richtige Ammoniumbase zu sein: siehe *Bernthsen* loc. cit.). Die Zusammensetzung des Chlorzinkdoppelsalzes ist: $(C_{16}H_{18}N_3SCl)_2 + ZnCl_2 + H_2O$, jene des Chlorhydrates: $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O$, jene der freien Ammoniumbase: $C_{16}H_{18}N_3S.OH$. Die freie Base, aber auch das Umsetzungsprodukt des Salzes mit Soda zersetzt sich nach den Beobachtungen von *Bernthsen* zu sauerstoffhaltigen Produkten.[1])

Das Methylenblau wird in bedeutender Menge im Kattundruck verwendet unter Mitwirkung von Tannin-Brechweinstein als Fixierungsmittel. Zinnchlorid ist weniger günstig. Im Woll- und Seidendruck wird es ebenfalls als zinkfreies Produkt verwendet (größere Löslichkeit!), aber dort sind die Thiazinblau und analogen Verbindungen (s. d.) günstiger, weil sie sich besser befestigen lassen. Man kann jedoch an Stelle des zinkfreien

---

[1]) Weitere Zitate findet man in *Richard Meyer*, loc. cit. S. 1491 bis 1507 unter Thiazine, Band III: Die Teerfarbstoffe. Daselbst die ausführlichen Konstitutionsbeweise.

Methylenblau genau wie beim Gallaminblau dessen Leukoverbindung zum Druck verwenden, eine Methode, die von *A. Szeinert* in Moskau eingeführt wurde. In der Schwarzfärberei der mit Zinn-Phosphat-Silikat beschwerten Seide wird es neben Methylengrün (s. d.) beim sogenannten Gilet-Schwarz sehr viel verwendet. Die damit erzeugten Schwarz sind verhältnismäßig billig und sehr schön. Sie werden mit Malachitgrün oder Chrysoidin und Azogelb nuanciert. Die Echtheiten sind gut bis sehr gut.

Neben der Verwendung auf dem Gebiete der Färberei, wo das Methylenblau wegen seiner unerreicht reinen rötlichblauen Nuance unentbehrlich ist, dient der Farbstoff auch in der biologischen Forschung zum Nachweis von bestimmten Bacillen. Der Tuberkulosebacillus und jener der Cholera wurden damit von *Robert Koch* entdeckt (1882)[1]), ebenso der Rotzbacillus von *Löffler* und *Schütz* (1890). „Die peripheren Nervenendigungen der sensiblen Nerven werden durch Methylenblau intensiv angefärbt, wogegen das Parenchymgewebe den Farbstoff zum Leukokörper reduziert.“ (*R. Meyer*, S. 1507.)

Das Silbernitrat-Doppelsalz des Methylenblau-Nitrates wurde als intensives Desinfektionsmittel vorgeschlagen, bietet aber gegenüber dem Trypaflavin oder gar einer Mischung von Methylviolett und Malachitgrün keinerlei Vorteile[2]).

Man hat auch das zinkfreie Methylenblau gegen akute Dysenterie und bösartige Malaria vorgeschlagen, aber gegenüber dem Chinin wird es ungünstig beurteilt. Dazu kommt, daß es zum großen Teil unverändert im Harn abgeschieden wird, was vom Patienten sehr unangenehm empfunden wird. Es erzeugt oft Erbrechen und sonstige Beschwerden und wird daher nicht mehr verwendet[3]). Um die medizinische und biologische Erforschung hat sich neben *Koch* besonders *Ehrlich* verdient gemacht.

Neben dem Methylenblau, welches das am meisten verwendete Thiazin ist, werden auch einige andere homologe Methylenblau verwendet. Man kennt das dem Dimethyl entsprechende Derivat aus Dimethylanilin + Diäthylanilin, das Thiazinblau, auch Thioninblau genannt. Es entsteht nach dem gleichen Reaktionsschema wie das Methylenblau, ist aber etwas leichter löslich und wesentlich grünblauer. Es wird zur Erzeugung sehr reiner Blau für Baumwolle und besonders Seide verwendet, aber die homologen Methylenblau aus Monomethyl- resp. Monoäthyl-ortho-Toluidin sind wichtiger, weil sie besser auf Zinnphosphat beschwerte Seide aufziehen, auch im Seidendruck macht sich diese Überlegenheit geltend. Die Thioninblau wurden zuerst von *Ullrich* 1885 hergestellt, und es werden auch sogenannte gemischte Methylenblau fabriziert, indem man von bestimmten Gemischen von Methylanilin, Diäthylanilin sowie auch den mono-alkylierten

---

[1]) *Robert Koch* (1882) benützte für seine Untersuchung nach anderen Angaben das Anilin-Gentianin. Dieses ist das *Lauth*'sche Violett (oder vielleicht das Methylviolett?).

[2]) Prof. *Meier* an der California-Universität teilte mir mit, daß nach der Meinung amerikanischer Ärzte diese Mischung außerordentlich günstig wirke und dem Trypaflavin vorgezogen werde (siehe unter Akridinen).

[3]) Siehe auch *Richard Meyer*: Die Teerfarbstoffe, S. 1507, woselbst die Literatur angegeben ist.

o-Toluidinen ausgeht. (Bei der Alkylierung von ortho-Toluidin nach bekannter Methode (Farbenchemie III. Aufl., S. 111) entsteht nur das mono-Alkylderivat.)

Die Ausbeuten sind bei diesen Farbstoffen etwas schlechter als beim gewöhnlichen Methylenblau.

Die Bezeichnungen dieser Farbstoffe sind sehr mannigfaltig, weil fast jede Firma einen besondern Namen gewählt hat. Meist setzt man zur Bezeichnung Methylenblau irgendeinen Buchstaben hinzu, wie z. B. B.B., 4 BE, D. pur, und das zinkfreie Produkt wird häufig als Methylenblau für Druck, Zinkfrei u. a. m. bezeichnet. Die Wertbestimmung kann vorteilhaft nach der Titanchlorür-Titrationsmethode von *Edmund Knecht* erfolgen. Ein konzentriertes Produkt kann bis 92 %ig sein.

Die verschiedenen Marken können am leichtesten an Hand ihrer Absorptionsspektra erkannt werden.

Absorptionsspektra einiger Thiazine.

Ich bin der Firma *J. R. Geigy* zu Dank verpflichtet, daß sie mir die reinen Präparate zu dieser Untersuchung zur Verfügung stellte.

	Wasser	Alkohol
*Lauth*sches Violett aus p-Phenylendiamin	605,5	608,5
Thiazinblau aus Dimethylanilin und Monomethyl-o-Toluidin (unscharf, weil nur in großer Verdünnung erkennbar)	659,2	648,0
Thiazinblau aus Dimethylanilin und Methyl-Äthylanilin; Thioninblau GO (M.) (Diese Zahlen stimmen nicht genau mit *Formánek* überein (670,7).)	664,4	615,8
Thiazinblau aus Dimethylanilin und Diäthylanilin (Thioninblau)	675,5	665,5
Methylenblau D. pur	667,8	660,0
Neumethylenblau NSS aus Monoäthyl-o-Toluidin	636,4	?
Thiocarmin R (aus Äthylbenzylanilinsulfosäure; *Weinberg*)	665,9	?
Methylengrün	660,0 und 607,2	?

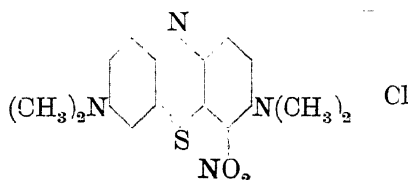
Die Lösungen dieser Farbstoffe fluorescieren sehr stark rot bis braunrot, eine Tatsache, welche besonders beim Durchleuchten mit einer starken Lichtquelle in Erscheinung tritt. Der Lichtkegel erscheint meist vollkommen rot. Das von *Formánek* angegebene zweite Absorptionsband ist schwach und wenig deutlich.

Das obengenannte Neumethylenblau ist besonders für den Druck geeignet, indem es sehr „glatte" Drucke gibt.

Das Methylenblau gibt bei der sorgfältigen Nitrierung ein mono-Nitroderivat von der Formel:

N

$(CH_3)_2N$ — S — $N(CH_3)_2$ Cl

NO_2

λ siehe oben.

H_2O: grünblau;
NaOH: grünblau;
H_2SO_4: gelb-grün.

Gnehm und *Walder*: Journ. prakt. Chem. 76, 402 (1907); Diss. Zürich, 1907 (*Walder*).

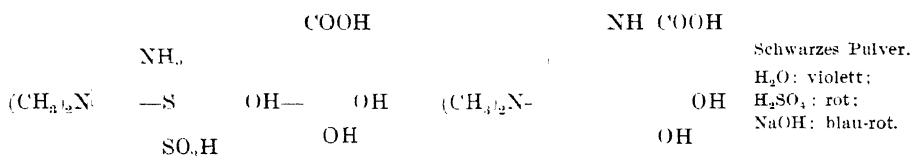
Die genaue Darstellung findet man bei *Gnehm* und *Walder* sowie in den Grundlegenden Operationen der Farbenchemie. Die Nitrierung besteht in einer Nitrosierung und das Nitrosoderivat wird mit verdünnter Salpetersäure bei 50° zum Nitrokörper oxydiert. Das Produkt wird als Chlorzink-Doppelsalz gefällt und darf nicht ganz getrocknet werden, weil es sich leicht zersetzt. Das Methylengrün ist ziemlich schwer löslich und färbt ein dunkelklares Grünblau auf tannierte Baumwolle und besonders auf zinn-phosphatbeschwerte Seide. In Kombination mit Blauholzschwarz und andern Seidenschwarz wird es in ausgedehntem Maße zur Erzeugung recht echter Schwarz verwendet, die sich durch schöne Abendfarbe auszeichnen. Methylenblau, nuanciert mit Chrysoidin (siehe vorstehend) ist der Hauptkonkurrent dieses ausgezeichneten basischen Farbstoffes, der nach den Angaben des Colour-Index das echteste Grün basischer Art darstellt[1]. Die Lichtechtheit ist 1 bis 2.

Man kennt neben den einfachen Thiazinen, wie sie bis jetzt beschrieben wurden, noch eine sehr große Zahl anderer Thiazine, die jedoch mit verschwindenden Ausnahmen keine technische Bedeutung erlangt haben.

Analog wie die Methylenblau kann man aus Thiosulfosäuren der Dialkyl-p-Diamine durch Kondensation mit Gallussäure und deren Derivaten (Gallamid, Gallanilid, siehe unter Gallocyanine bei den Oxazinen) Amido-Oxy-Thiazine gewinnen.

Ein derartiges Thiazin ist das Leukogallothionin von *de la Harpe* und *Burckhardt*, welches durch Kondensation von Dimethylamido-p-Amido-m-Thiosulfosäure des Benzols und Gallussäure in wässeriger Lösung bei 45° entsteht.

COOH / NH_2 / $(CH_3)_2N$ —S / SO_3H / OH— OH / OH → NH COOH / $(CH_3)_2N$- / OH / OH

Schwarzes Pulver.
H_2O: violett;
H_2SO_4: rot;
NaOH: blau-rot.

Beispiel 1. S. 258.

189479 IX, S. 257, *D. H. de la Harpe* und *R. Burckhardt*.

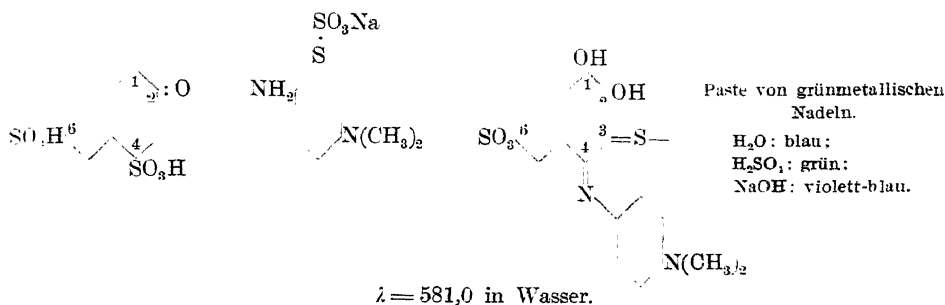
In den in dem Patente angegebenen 8 Beispielen werden Gallussäure, deren Amid, Anilid und Methylester, als eine Komponente, und die Thiosulfosäure des Dimethyl- resp. Diäthyl-p-Phenylendiamins genannt. Diese Leukoverbindungen sind recht schwer lösliche, grünlichgraue bis gelblichgrüne Nädelchen, die sich in Gegenwart von fixem Alkali sofort unter intensiver Violettfärbung zum Farbstoff oxydieren. Die erhaltenen Farbstoffe sind besonders Druckfarbstoffe und fixieren sich mit Chromacetat beim Dämpfen unter Oxydation zu licht- und waschechten lebhaften Violett bis Blau, von denen das Produkt aus dem Diäthylderivate und dem Gallanilid das grünstichigste, jenes aus Gallussäure (obiges Beispiel) das rotstichigste Produkt ist.

Unter den sehr zahlreichen Phenyl-Naphthyl-Thiazinen, welche bekannt geworden sind, gibt es nur wenige, die in der Färberei Eingang gefunden haben, und keines der erhaltenen Derivate kann sich an Bedeutung mit den schönen Wollechtblau (siehe unter Azinen) messen. Das Produkt, welches am meisten verwendet wird, ist das Indochromogens, erfunden von *M. Böniger* bei *Sandoz*, welches durch Einwirkung von 1.2-Naphthochinon-, 4 Mono- und 4.6-Disulfosäure auf p-Amido-Diäthylanilin-Thiosulfosäure in wässeriger Lösung entsteht. Nach dem genau gleichen Schema entstehen die schönen Brillantalizarinblau, welche nach einer etwas modifizierten Methode schon früher von *Heymann* (bei *Bayer*) entdeckt wurden.

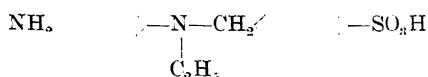
[1]) Vgl. Nr. 924. S. 228.

SO_3Na
S
OH
1 : O NH_2 1 OH
SO_3H 6   4 $N(CH_3)_2$ SO_3 6   4   3 =S—
SO_3H
N
$N(CH_3)_2$

Paste von grünmetallischen Nadeln.
H_2O: blau;
H_2SO_4: grün;
NaOH: violett-blau.

$\lambda = 581{,}0$ in Wasser.

Brillantalizarinblau 3 R; Indochromin T. (*Böniger*) D.R.P. 83046; *Heymann* (By.) III. 1011.

Die Marken Brillantalizarinblau G resp. Indochromin S werden wahrscheinlich aus dem Diäthylanilin[1]) fabriziert, während aus der p-Amido-Äthyl-Benzylanilinsulfosäure

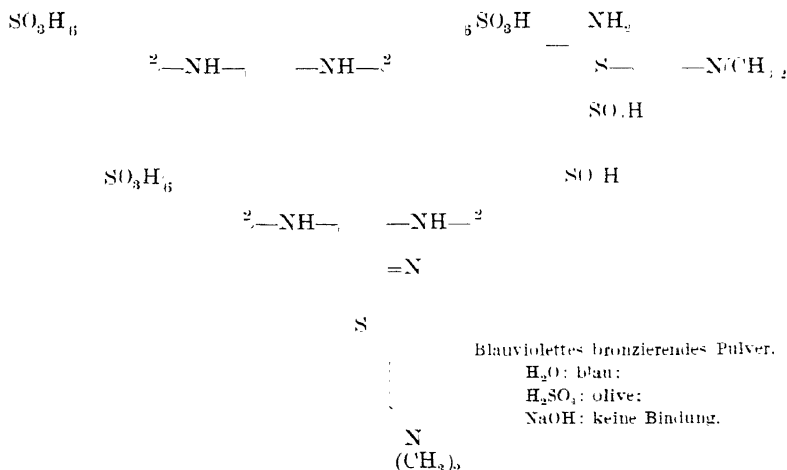
NH_2 —N—CH_2— —SO_3H
C_2H_5

vermutlich die Marke SD dargestellt wird. Es werden natürlich alle möglichen Homologen hergestellt, wie bei den gewöhnlichen Methylenblau.

Das *Bönigersche* Verfahren ist ein geschicktes Umgehungsverfahren, indem der Erfinder die Farbstoffbildung (Ringschluß zum Thiazin) beim Drucken auf der Faser durch „Dämpfen" in Gegenwart von Chromacetat vornimmt[1]).

Zum Schlusse sei noch das Uraniablau von *Elsässer* erwähnt, welches aus β-Dinaphthyl-m-Phenylendiamin-di-Sulfosäure und p-Amido-Dimethylanilin-thio-Sulfosäure bei der Oxydation entsteht:

SO_3H 6   6 SO_3H NH_2
2—NH—   —NH—2   S—   —$N(CH_3)_2$
SO_3H

SO_3H 6 SO_3H
2—NH—   —NH—2
=N
S
N
$(CH_3)_2$

Blauviolettes bronzierendes Pulver.
H_2O: blau;
H_2SO_4: olive;
NaOH: keine Bindung.

S. D.R.P. 77227, III. 325. Darstellung der Disulfosäure.
D.R.P. 90275 (*Elsässer, to Dahl & Co.*, IV. 467. Uraniablau. 9 Beispiele).

Diese Naphthalinderivate zeichnen sich durch bemerkenswerte Echtheiten aus und werden im Kattundruck, aber auch in der Wollechtfärberei verwendet. Die Steigerung der Echtheit erinnert stark an die bemerkenswerten Eigenschaften der Wollechtblau, sowie an die erstaunliche Echtheit der Violamine, die scheinbar einzig durch die Vergrößerung des Moleküles bewirkt wird. Diese blauen Thiazine sind Konkurrenten der unechten Triphenylmethanfarbstoffe.

[1]) D.R.P. 109273 V. 347 (S.); ferner D.R.P. 103574 und 105566, V. 345 ff.

Dreizehntes Kapitel.

Akridinfarbstoffe.

Die Akridinfarbstoffe leiten sich vom Akridin ab, welches sich in geringen Mengen im Steinkohlenteer findet. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes wurde von *Bernthsen*[1]) durch die Synthese aus Diphenylamin und Ameisensäure festgestellt, auch *Fischer* in Gemeinschaft mit *Körner* hat eine ähnliche Synthese aus Diphenylamin, Chloroform und Aluminiumchlorid angegeben[2]):

H
—N—

CHOOH
$-2H_2O$

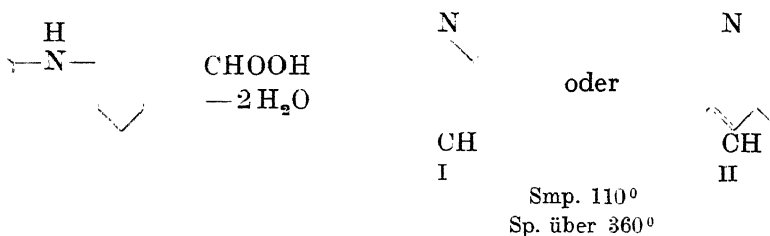
N

CH
I

oder

Smp. 110°
Sp. über 360°

N

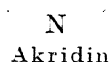
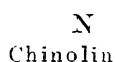
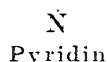
CH
II

Die Formel II ist nach den Untersuchungen von *K. v. Auwers* und *R. Raul* sicher, weil sich die Brechungsexponenten nicht mit Formel I vereinbaren lassen. Ber. **58**, 543 (1925).

Das Akridin ist eine schwache Base, deren Lösungen sowohl in freier, als auch in Form ihrer Salze schön blau fluorescieren. Weitere Literaturzitate siehe bei *Hewitt*, S. 91—105.

Die Konstitution des Akridins reiht es einerseits in die Gruppe des Pyridins, als dessen Substitutionsprodukt es gelten kann, sowie auch in jene des Chinolins.

CH

N — Pyridin

N — Chinolin

N — Akridin

Durch Oxydation des Akridins mit Kaliumpermanganat entsteht die sogenannte Akridinsäure, oder 2.3-Chinolindicarbonsäure, welche beim Erhitzen auf 130° in die 3-Chinolincarbonsäure übergeht:

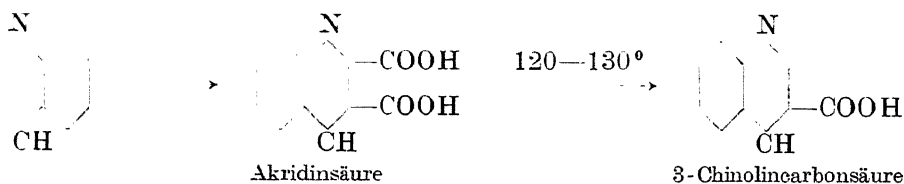
N

CH

→

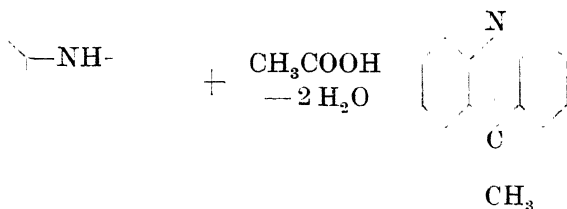
N
—COOH
—COOH
CH
Akridinsäure

120—130°
→

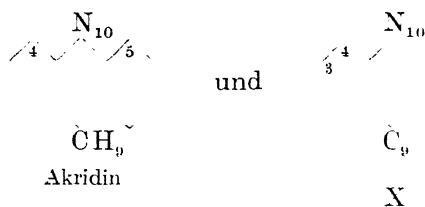
N
—COOH
CH
3-Chinolincarbonsäure

[1]) Ann. **224** 3, (1884). [2]) Ber. **17** 101, (1884).

Die Salze sind oft wenig löslich in Wasser, besonders das Pikrat, welches von *Anschütz* zur Identifizierung geringer Mengen von Akridin vorgeschlagen wird. Die Zusammensetzung des Pikrates ist Akridin + Pikrinsäure, ohne Wasser. Das Chlorid ist leicht löslich, die Doppelsalze des Chlorhydrates mit Edelmetallsalzen (Platin, Gold, Quecksilber) sind fast unlöslich[1]).

Das Methylakridin wird erhalten, wenn man an Stelle der Ameisensäure zur Synthese die Essigsäure verwendet, wobei ein 9-Methyl- oder Meso-Methylakridin entsteht:

—NH— + CH_3COOH $-2\,H_2O$ → N ... C CH_3

Smp. 114°, *Bernthsen* loc. cit. *Osann* gibt den Smp. 92—94° an.

Wie bei den Azinen, welche eine gewisse Ähnlichkeit in der Konstitution mit dem Akridin aufweisen, kennen wir zweierlei Farbstoffgruppen, welche sich vom Grundkörper ableiten, nämlich Derivate des Akridins, welche analog den einfachen Azinen keine Substituenten an den mittelständigen Atomen (9 und 10) haben, und solche, bei denen das zentrale Kohlenstoffatom durch verschiedene Radikale substituiert ist.

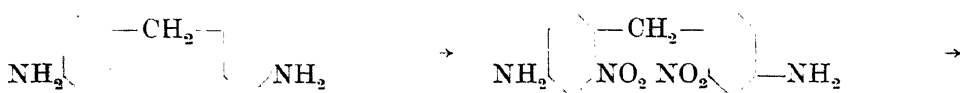
N_{10} 4 5 CH_9 Akridin und N_{10} 4 3 C_9 X

9-Pheno-Akridin (z. B., wenn X = Phenyl)

Die obige Numerierung der Stellen ist allgemein angenommen. Die Konstitution ist umstritten, denn es ist nicht sicher, ob man diese Verbindungen wie oben angegeben notieren oder eine Konstitution annehmen soll, welche analog jener des Anthrachinons oder Naphthalins, also mit alternierenden (konjugierten) Doppelbindungen oder orthochinoid sei, wie sie z. B. *Kehrmann* für die Azine als erwiesen annimmt. Diese Formulierungen sind jedoch für unsere Betrachtungen ohne Bedeutung und sollen hier nicht verwendet werden, weil die gewählte Schreibweise aus Satzgründen vorzuziehen ist.

[1]) Ber. **17** 438, (1884).

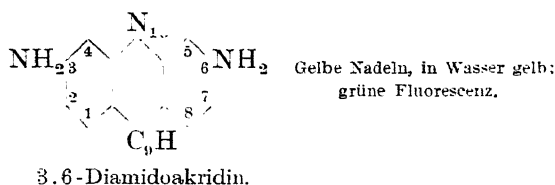
Die Zahl der bekannten Akridinfarbstoffe ist sehr groß, jedoch werden nur wenige in der Technik verwendet, und ihre Bedeutung ist eine Zeitlang stark übertrieben worden. Immerhin haben sich eine ganze Reihe dieser Verbindungen mit der Zeit als wichtige Vertreter der künstlichen Farbstoffe eingebürgert, und einige davon haben infolge ihrer stark antiseptischen Eigenschaften Eingang in die Medizin gefunden.

Der einfachste Farbstoff, welcher Interesse beanspruchen kann, ist das 3.6-Diaminoakridin, welches im Jahre 1910 von *Paul Ehrlich* und *L. Benda* nach einer einfachen Methode hergestellt wurde, die seit langem bekannt ist. Diese besteht darin, daß man Diphenylmethanderivate geeigneter Konstitution im geschlossenen Gefäße auf höhere Temperatur erhitzt. Dabei werden die gebildeten Leukokörper ohne weiteres zum Farbstoff oxydiert:

NH_2—C_6H_3—CH_2—C_6H_4—NH_2 → NH_2—$C_6H_3(NO_2)$—CH_2—$C_6H_3(NO_2)$—NH_2 →

Reduktion und Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit in Autoklaven auf 135° 4 Stunden lang.

NH_2 (3), N (10), NH_2 (6), C_9H

Gelbe Nadeln, in Wasser gelb; grüne Fluorescenz.

3.6-Diamidoakridin.

D.R.P. 230412 (1910) *Cassella-Ehrlich* (X. 286); ferner *W. Schöpf* Ber. 27 2316. (1894).

Neueren Datums ist die elegante Synthese von *Poulenc frères* in Paris, welche darin besteht, daß man m-Phenylendiamin mit Glycerin und Oxalsäure (auch Ameisensäure) und $ZnCl_2$ auf 190° erhitzt[1]. Die Ausbeute ist 60% der Theorie.

Dieser Farbstoff ist ohne technische Bedeutung, weil er gegen alkalische Reagenzien unecht ist. Dagegen wirkt er nach *Werbitzky*[2] deutlich auf Trypanosomen ein, jedoch zu schwach, als daß er als typisches Heilmittel in Frage käme. Durch Alkylierung des 10-Stickstoffatomes mit Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfomethylester entsteht ein seifenechter gelber basischer Farbstoff, welcher starke grüne Fluorescenz zeigt und eine sehr stark gesteigerte pharmazeutische Wirkung aufweist. Die Alkylierung erfolgt in der Weise, daß vorerst die beiden 3- und 6-Amidogruppen acetyliert werden, worauf man das Diacetylprodukt in Nitrobenzol alkyliert. Die Verseifung der Acetylgruppen erfolgt mit 15%iger Salzsäure, worauf beim Erkalten der neue Farbstoff in roten Nadeln auskrystallisiert.

[1]) D.R.P. 347819 (1920), XIV. S. 799. [2]) Zentralbl. f. Bakteriologie. I. Originale. 53 303ff. (1910).

CH

NH_2 N NH_2 ⟶ CH_3CONH N $NHCOCH_3$

CH

C_9H

8 1

CH_3CONH 6 5 4 3 $NHCOCH_3$

N_{10}

CH_3 $O—SO_2.C_7H_7$

D.R.P. 243085, X. 1314, *Cassella & Co.* (1910), vgl. Ber. 34 4307 (1901).

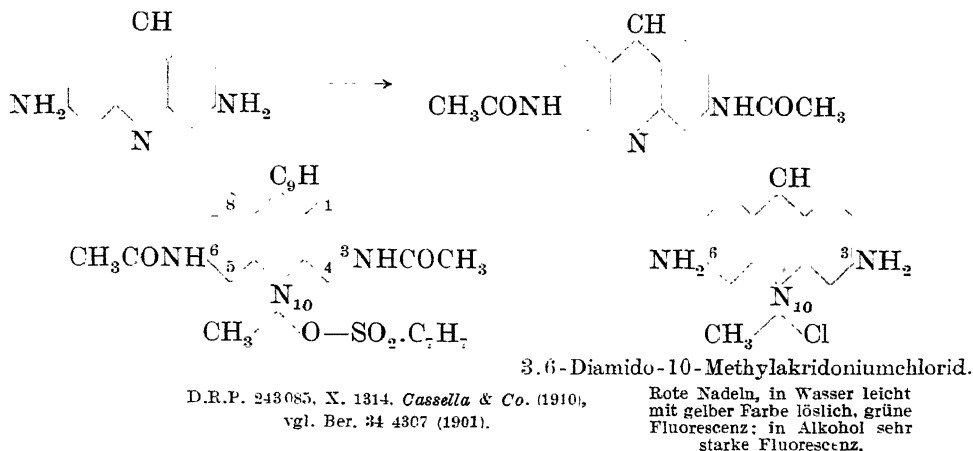
CH

NH_2 6 3 NH_2

N_{10}

CH_3 Cl

3.6-Diamido-10-Methylakridoniumchlorid.

Rote Nadeln, in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich, grüne Fluorescenz; in Alkohol sehr starke Fluorescenz.

Dieser Farbstoff, Trypaflavin genannt, hat sehr starke Wirkung auf die Erreger der Schlafkrankheit, die Trypanosomen, er zeigt aber auch große antiseptische Eigenschaften, weshalb er, wie analoge Produkte, an Stelle des Sublimates oder der weniger giftigen Halogenderivate des m-Kresoles verwendet wird. 1 ccm einer Lösung von 1:5500 genügt, um eine kranke Maus dauernd von der Schlafkrankheit zu heilen[1]).

Die Hoffnungen, die man auf das Trypaflavin gesetzt hat, besonders zur Bekämpfung der Tse-Tse-Rinderpest, haben sich nicht ganz erfüllt, weil in dem *Bayer* 205 ein noch viel besseres Präparat bekannt geworden ist. Dieses, ein Derivat der Naphthylamintrisulfosäure 1.4.6.8 (S-Säure, K-Säure)[2]), zeigt eine bedeutend sicherere Wirkung, doch werden die Trypaflavine in erster Linie als bedeutende Antiseptika in steigendem Maße verwendet. *Browning* hat zuerst diese neue Verwendung vorgeschlagen, und er hat auch das 2.8-Diaminoakridin und seine Derivate für diesen Zweck empfohlen. Dieses wird aus m-Phenylendiamin er-

[1]) Es sind in den letzten Jahren verschiedene ganz ähnliche Verbindungen im Handel. Zahlreiche Patente, z. B. Frdl. XIV, 1926, 784 ff.

SO_3H NH CO

8 1 1

H^6 4 5 4 NH CO NH

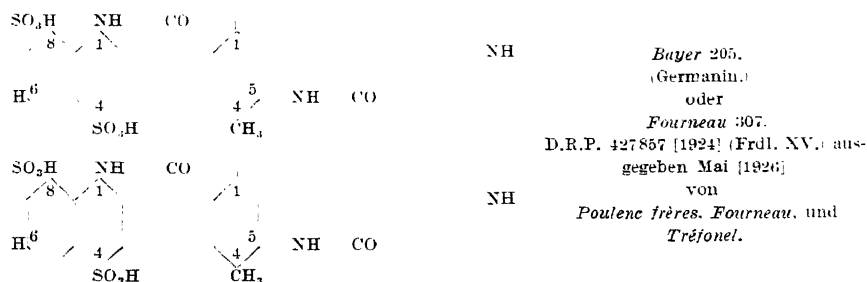
SO_3H CH_3

SO_3H NH CO

8 1 1

H^6 4 5 4 NH CO NH

SO_3H CH_3

Bayer 205.
(Germanin.)
oder
Fourneau 307.
D.R.P. 427857 [1924] (Frdl. XV.) ausgegeben Mai [1926]
von
Poulenc frères, Fourneau, und *Tréfonel.*

Dieser Körper ist nicht etwa amorph, sondern, wenn er im Zustande vollkommener Reinheit dargestellt wird, prächtig krystallisiert und zeigt dann das Maximum der pharmakologischen Wirkung.

Fourneau: C.R. 178, 675 (1924), sowie zahlreiche Patente von *Bayer* (*Frdl.* a. a. O.). Z. f. ang. Ch. (1926) 680.

Es gibt jedoch Rassen der Trypanosomen, welche gegen *Bayer* 205 völlig immun sind, so daß das Problem nicht ganz gelöst erscheint.

halten, analog den Synthesen, welche wir bei der Besprechung der Akridinorange kennenlernen werden[1]).

Neben dem 3.6-Diamidoakridin war das homologe Dimethylderivat das 3.6-Diamido-2.7-Dimethyl-Akridin ebenfalls seit längerer Zeit bekannt und als basischer Farbstoff geschätzt. Derartige Produkte haben gegenüber dem Auramin den großen Vorteil, daß sie dampfecht sind, so daß sie zusammen mit anderen „Dampffarben" ohne weiteres verwendet werden können[2]).

Die Darstellungsmethoden dieser Akridine sind allgemeiner Art und beruhen auf einer Erweiterung der Neufuchsinsynthese von *Homolka*.

Durch Einwirkung von einem Molekül Formaldehyd auf ein meta-Diamin entsteht zuerst ein Tetraamidodiphenylmethanderivat, welches durch innere Kondensation unter Ammoniakabspaltung und darauf folgende Oxydation in den Farbstoff übergeführt wird. Die Synthese des **Xylenrot** von *Steiner* bietet ein Analogon auf dem Gebiete der Pyronine (s. S. 282).

Die Reaktionen verlaufen recht glatt, nur muß die Ammoniakabspaltung aus dem Diphenylmethanderivate mit Salzsäure vorgenommen werden bei Temperaturen, die zwischen 150° und 200° schwanken, je nach der Zusammensetzung des Ausgangsmateriales, so daß man diese Reaktion in Emailleautoklaven vornehmen muß.

2 (CH_3, NH_2, NH_2) + CH_2O = (CH_3, NH_2) — CH_2 — (CH_3, NH_2) mit NH_2 NH_2

m-Toluylen-Diamin — Tetraamido-Dimethyl-Diphenylmethan

→ CH_2; CH_3, NH_2 / CH_3, NH_2; NH + O → CH; CH_3, NH_2 / CH_3, $NH_2(HCl)$; N

Dihydroakridin-Farbstoff — Akridingelb G

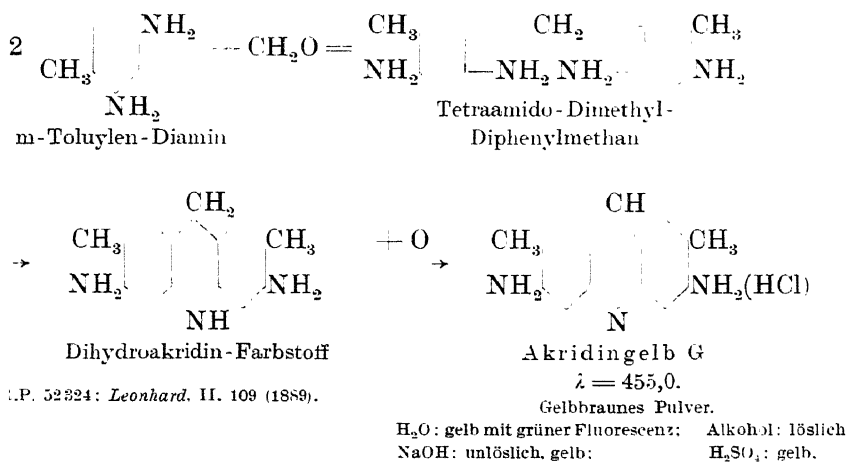
D.R.P. 52324: *Leonhard*. II. 109 (1889).

Akridingelb G

$\lambda = 455{,}0$.

Gelbbraunes Pulver.

H_2O: gelb mit grüner Fluorescenz; Alkohol: löslich

NaOH: unlöslich, gelb; H_2SO_4: gelb.

Die Leukobase oder das Leukoakridingelb wird in wässeriger Lösung am besten in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure und Chlorzink mit Eisenchlorid oxydiert, wobei sich das Chlorzinkdoppelsalz sofort ausscheidet, aber auch ohne diesen Kunstgriff gelingt es, sehr gute Ausbeuten zu er-

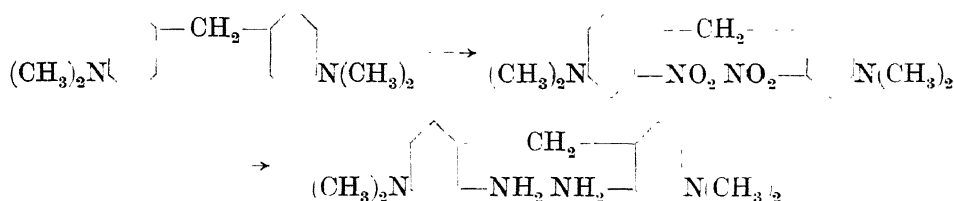
[1]) Über die Einwirkungsprodukte von Cyaniden auf die Trypaflavine siehe z. B. unter D.R.P. 269802, XI. 266 (1913). Dabei entstehen 9-Cyan-10-Methylakridine, welche sich durch rote bis violette sehr lebhafte Nuance auszeichnen. Siehe auch *Ullmann*: Ber. 34 4316, (1901).

[2]) D.R.P. 131289. VI. 485; By. 118439, VI. 470; 79703, IV. 1044; 144092, VII. 323, u. a. m.

halten. Außer mit Eisenchlorid kann die Oxydation auch mit Bichromat oder Luft vorgenommen werden, sogar salpetrige Säure wird angegeben, aber ich habe damit keine günstigen Ergebnisse erzielt.

Der Erfinder des Akridingelb, *Bender*, hat kurze Zeit darauf auch die Dialkylderivate des m-Phenylendiamines hergestellt, indem er erstens vom m-Amidodimethylanilin ausging, welches allerdings nicht leicht zugänglich ist. Oder zweitens stellte er in einfacher Weise aus dem aus Dimethylanilin und Formaldehyd glatt erhältlichen Tetramethyldiamidodiphenylmethan, welches wir schon oft erwähnt haben (S. 211), durch Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgende Reduktion das notwendige Ausgangsmaterial her.

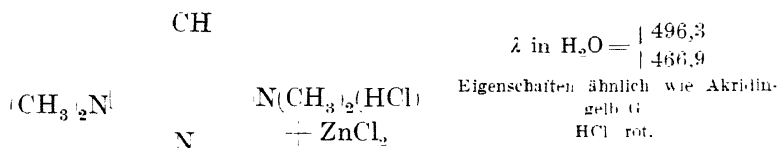
$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-C_6H_3(NO_2)-N(CH_3)_2$$

$$\rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3(NH_2)-CH_2-C_6H_3(NH_2)-N(CH_3)_2$$

Die Kondensation zum Farbstoff, resp. die Oxydation des als Zwischenprodukt erhaltenen Leukoderivates, erfolgt gleich wie beim nicht methylierten Produkte. Das Tetramethyl-Akridingelb

$$(CH_3)_2N \quad CH \quad N \quad N(CH_3)_2(HCl) + ZnCl_2$$

λ in $H_2O = \begin{cases} 496{,}3 \\ 466{,}9 \end{cases}$

Eigenschaften ähnlich wie Akridingelb G

HCl rot.

D.R.P. 59179. III. 290. *Bender* (1889).

ist bedeutend röter als das nicht methylierte Analoge und heißt Akridinorange NO, auch Euchrysin, Orange pour Cuir (*Poirrier*).

Das Akridingelb wurde auch direkt mit verschiedenen Alkylierungsmitteln in leichtlösliche Derivate übergeführt. Man kann sowohl das einfache Akridingelb, als auch seine Kern-Methylderivate z. B. dadurch alkylieren, daß man die Farbstoffe mit Methylalkohol und Salzsäure im geschlossenen Gefäß (Emaille) auf ca. 160° erhitzt. Es entstehen dabei nicht nur einfache Alkylamidokörper, sondern auch die Trimethylammoniumsalze, analog den Thioflavin-T-Marken. Nimmt man die Reaktion in neutraler Lösung vor, z. B. mit Chloralkyl oder p-Toluolsulfoester in Nitrobenzol[1]) oder Wasser, so entstehen ebenfalls Alkylderivate der Aminobasen, die sich durch lebhafte gelborange Nuance auszeichnen[2]).

[1]) *Leonhard*, sowie Gesellschaft für Chemische Industrie.

[2]) Z. B. die D.R.P. Nr. 79703 IV. 1041 und 131289 (VI. 485).

Die so erhaltenen Farbstoffe sind leichter löslich als die Akridingelb und kommen unter verschiedenen Namen in den Handel, wie z. B. Patentphosphin, Brillantphosphin u. a. m. Auch durch Kondensation der fertigen Akridingelb verschiedener Konstitution mit Formaldehyd und einem meta-Diamin, z. B. m-Toluylendiamin, entstehen gelbe basische Derivate, deren Konstitution nicht mit Sicherheit erkannt ist. Statt der Farbstoffe kann man vorteilhaft deren Leukokörper verwenden[1]).

Es sind noch andere ähnliche Akridinderivate bekannt geworden, jedoch scheinen sie keinerlei technische Bedeutung zu haben.

Die zweite Gruppe der Akridine, die man auch als Phenoakridine bezeichnen kann, analog den Phenosafraninen, umfaßt verschiedene, ziemlich bedeutende basische Farbstoffe, von denen der einfachste, das Phosphin, schon im Jahre 1862 von *Nicholson* in der Fuchsinschmelze erkannt wurde.

[1]) D.R.P. 131365 (1901) VI. 487 und das D.R.P. 132116 VI. 488, in welchem vorgeschlagen wird, daß man statt der Diamine einfache aromatische Amine, wie z. B. Anilin, Toluidine, Alkylamine, zusammen mit Formaldehyd auf Akridinfarbstoffe oder deren Hydroverbindungen einwirken lassen solle. Wenn man an Stelle des Formaldehydes Chloressigester einwirken läßt, dann entstehen nach dem D.R.P. 136729 VII, 319 lebhaft gelbe basische Farbstoffe (*Höchst*). Weitere Derivate siehe bei *Hewitt*, S. 152 ff.

Durch Einwirkung von Milchsäure (D.R.P. 142453, By. VII. 325) und von Acetaldehyd (D.R.P. 144092 VII. 323, *Jedlicka*, *Ciba*. (1902), Zusatz zum D.R.P. 79703 IV. 1044) in neutraler, resp. saurer Lösung, entstehen sehr leicht lösliche Akridinfarbstoffe, die eine gelbe bis rotbraune Nuance zeigen und für die Lederfärberei von Interesse sind. Aurophosphine, Brillantphosphine. Saure Akridinfarbstoffe wurden u. a. von der Firma vorm. *Friedrich Bayer* patentiert. Man erhält sie z. B. in der Weise, daß man mono-Benzyl-m-Toluylendiamin von der Formel I mit Formaldehyd kondensiert und darauf den Farbstoff durch Ringschluß erzeugt. Die erhaltenen Produkte sind Gemische von Farbstoff und Leukobasen, und bei der nachfolgenden Sulfuration wird die Oxydation durch das überschüssige SO_3 bewirkt:

I.

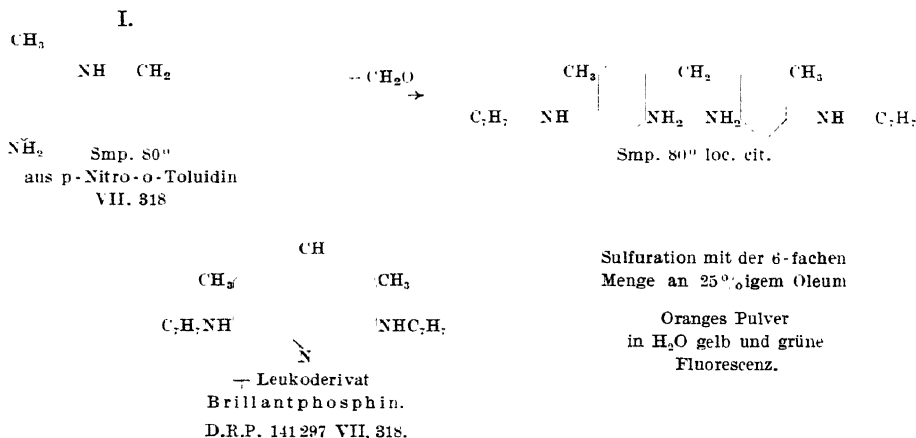
CH_3 NH CH_2 NH_2 Smp. 80°
aus p-Nitro-o-Toluidin
VII. 318

$-CH_2O$ →

CH_3 CH_2 CH_3 C_7H_7 NH NH_2 NH_2 NH C_7H_7
Smp. 80° loc. cit.

CH CH_3 CH_3 C_7H_7NH NHC_7H_7 N
+ Leukoderivat
Brillantphosphin.
D.R.P. 141297 VII. 318.

Sulfuration mit der 6-fachen Menge an 25%igem Oleum

Oranges Pulver in H_2O gelb und grüne Fluorescenz.

Diese Farbstoffe zeichnen sich durch sehr klare gelbe Nuance aus und egalisieren ausgezeichnet. Sie lassen sich leicht mit sauren Farbstoffen kombinieren und haben ähnliche Eigenschaften auf Leder, wie die niedrig nitrierten Azogelb (Indischgelb, Jasmin). Die Alkaliechtheit ist gut. Es gelingt auch ohne weiteres, die Reaktionen zu vertauschen, indem man zuerst die Sulfuration und darauf die Kondensation zum Farbstoff vornimmt (Beispiel 2 des genannten Patentes).

Über Euchrysin, Vitolingelb und Coriphosphin siehe *Georgievics*, V. Aufl., S. 306; ferner *Hewitt* und Colour-Index.

Dieser historisch interessante Farbstoff entsteht durch ortho-Kondensation eines Moleküles p(o)-Toluidin mit zwei Molekülen Anilin nach folgender Gleichung:

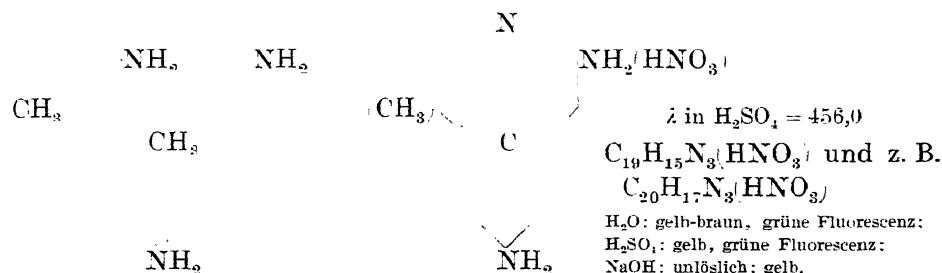
N

NH_2 NH_2 $NH_2(HNO_3)$

CH_3 (CH_3) λ in H_2SO_4 = 456,0

CH_3 C $C_{19}H_{15}N_3(HNO_3)$ und z. B. $C_{20}H_{17}N_3(HNO_3)$

H_2O: gelb-braun, grüne Fluorescenz;
H_2SO_4: gelb, grüne Fluorescenz;
NaOH: unlöslich; gelb.

NH_2 NH_2

Phosphin (E, O, N, P, II, Y usw.) Canelle, Vitolingelb[1]), neben anderen z. T. Isomeren.

Konstitutionsbeweis s. *O. Fischer* u. *G. Körner*: Ber. 17 203, (1884).

Zusammenstellung der Literatur z. B. s. *Richard Meyer*, S. 1439 ff., *Hewitt*, S. 165—170.

Das Phosphin findet sich in den Mutterlaugen der Fuchsinfabrikation, wenn man nach dem alten Extraktionsverfahren (s. S. 246) arbeitet, oder im Rückstand der mit SO_2 extrahierten Fuchsinschmelze. In beiden Fällen wird das ziemlich schwer lösliche Nitrat hergestellt, unter Umständen reduziert man den ganzen Rückstand mit Zink und Salzsäure, wodurch die Fuchsine und Analogen zerstört werden, währenddem das Phosphin dieser Einwirkung ziemlich gut widersteht. Die *Coupier*sche Fuchsinschmelze enthält ungefähr 20—25 % an Phosphin, so daß dieses heute ein ziemlich lästiges Nebenprodukt geworden ist.

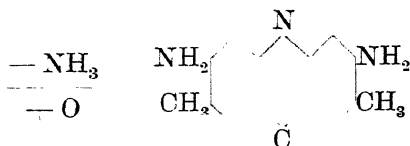
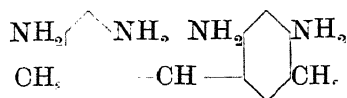
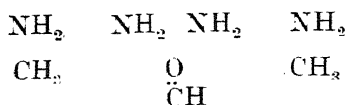
Das Phosphin ist leicht in Wasser mit trübgelber Nuance löslich, und färbt ein stumpfes Gelbbraun, welches heute wenig begehrt wird. Es ist gegen das „Dämpfen" im Kattundruck völlig beständig und wurde früher ziemlich viel verwendet. Auch für Leder spielte es einst eine gewisse Rolle, die jedoch durch die Konkurrenz des niedrig nitrierten Azogelb (Jasmin, Indischgelb) in Kombination mit Bismarckbraun oder Chrysoidin sehr verkleinert ist. Als beste Lederbeize verwendet man Kaliumtitanoxalat. Da es sich mit Chlorat (nicht aber mit Hydrosulfit) leicht ätzen läßt, wurde es in der „Tücheldruckerei" im Kanton Glarus zur Erzeugung von Crêmeböden und Gelbeffekten gerne gebraucht.

Viel wichtiger als das Phosphin sind die Akridinfarbstoffe, welche auf synthetischem Wege aus verschiedenen Aldehyden oder Ketonen erhalten werden.

Der erste dieser synthetischen Akridinfarbstoffe war das Benzoflavin von *Rudolph*, welches aus Benzaldehyd und m-Toluylendiamin erhalten wird.

[1]) Über das Verhalten des acetylierten Phosphins bei der Behandlung mit Alkylhaloid und nachträglicher Verseifung findet man Angaben bei *Hewitt* S. 167 und Soc. 89 484, (1906). Bildung einer Anhydrobase analog der *Homolka*schen Base aus Fuchsin.

NH_2 NH_2 NH_2 NH_2 NH_2 NH_2 NH_2 NH_2
CH_3 O CH_3 CH_3 —CH— CH_3
CH

—NH_3 NH_2 N NH_2
—O CH_3 CH_3
C

Braungelbes Pulver.
H_2O: gelb, grüne Fluorescenz;
H_2SO_4: gelb, starke Fluorescenz;
Alkohol: löslich, grüne Fluorescenz.
„ $\lambda = 469{,}5$.

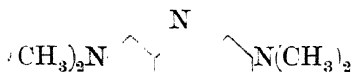
D.R.P. 43714, 43720, 45294, 45298, II. 104ff.
s. a. Ber. **32**, 2352 [1899].

Benzoflavin von *Rudolph.*

Dieser Farbstoff färbt tannierte Baumwolle ziemlich rein gelb und ist auch für Leder wichtig. Er fluoresciert gelbgrün und wird durch Natronlauge fast weiß gefällt, im Gegensatz zum Akridingelb.

Die Kondensation des m-Toluylendiamins mit Benzaldehyd erfolgt erstaunlich leicht, z. B. nach dem dritten Beispiel des D.R.P. 43714, II. 104 in der Weise, daß man ein Molekül reines m-Toluylendiamin, ein Molekül reines Chlorhydrat der gleichen Base und ein Molekül reine Benzaldehyd in einem Teil Alkohol auf 75° erwärmt, worauf sich nach einer Stunde beim Abkühlen die neue Base in der Form ihres salzsauren Salzes chemisch rein abscheidet. (Nachgeprüft.) Die Kondensation zum Dihydroakridinderivate erfolgt leicht beim Erhitzen des Diphenylmethanderivates mit der fünffachen Menge 13%iger Salzsäure auf 160° im Emailledruckgefäße, die Oxydation analog jener des Akridinorange entweder mit Luft, oder rascher mit Eisenchlorid bei 5°. Charakteristisch für diesen Körper ist das Verschwinden der Fluorescenz durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure. Die Lichtechtheit ist mäßig.

Das dem Benzoflavin entsprechende Tetramethylderivat ist das von *Bender* im Jahre 1889 hergestellte Akridinorange R, erhalten aus Dimethyl-m-Phenylendiamin und Benzaldehyd, darauf folgender Kondensation mit Salzsäure im Autoklaven bei 160° und schießlicher Oxydation.

N
$(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$

Orangerotes Pulver.
H_2O: orange, grüne Fluorescenz;
H_2SO_4: gelb, grüne Fluorescenz;
NaOH: unlöslich;
HCl: rot.

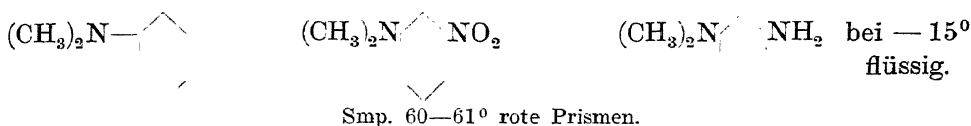
λ = Gemisch.

D.R.P. 68908, III. 293, *Bender* (*Leonhardt*) (1889).

Akridinorange R.

Das verwendete m-Dimethylamido-Anilin wird durch Nitrieren von Dimethylanilin in konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgende Reduktion erhalten:

$(CH_3)_2N—$ $(CH_3)_2N$ NO_2 $(CH_3)_2N$ NH_2 bei — 15° flüssig.

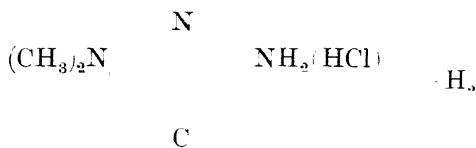
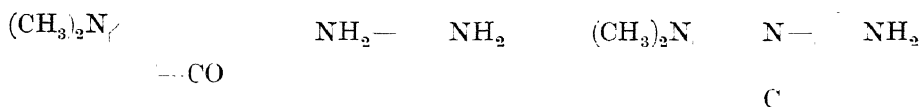
Smp. 60—61° rote Prismen.

Neben dem m-Derivate, welches nach dem Verfahren von *Städel* und *Bauer*[1]) erhalten und gereinigt wird, entsteht auch etwas p-Nitrodimethylanilin.

Durch weitere Einführung einer dritten basischen Gruppe, Auxochrom, in das Akridinmolekül, entstehen noch mehr orange gefärbte Derivate, von denen eine große Zahl durch die Patentliteratur bekannt geworden sind. Der wichtigste ist das Rheonin von *Müller*[2]). Dieses entsteht dadurch, daß das *Michler*sche Keton mit einem meta-Diamin kondensiert, und darauf der Ringschluß durch Erhitzen mit Salzsäure im Emailleautoklaven bewirkt wird. Als Zwischenprodukt tritt das meta-Amido-Phenylauramin auf (II)

$(CH_3)_2N$ —CO NH_2— NH_2 $(CH_3)_2N$ N— NH_2 C

N $(CH_3)_2$ N $(CH_3)_2$ II

N $(CH_3)_2N$ $NH_2(HCl)$ H C N $(CH_3)_2$

Rheonin A von *Müller*.

$\lambda = 466{,}9$.

Braunes Pulver.

H_2O: braungelb;
HCl: braunrot;
H_2SO_4: braunrot, grüne Fluorescenz.

Die Schmelze kann auch offen vorgenommen werden, wie es das Patent angibt, aber es ist günstiger, in wässeriger Lösung zu arbeiten. Es werden bedeutende Mengen dieses Farbstoffes sowie seines Homologen aus Toluylen-

[1]) Ber. 19, 1944 (1886). [2]) (1894) B.A.S.F. D.R.P. 82989, IV. 173.

diamin in der Lederfärberei verwendet, unter Zuhilfenahme von Titankaliumoxalat als Beize. Die Färbungen sind rotbraun und ergeben schöne, volle durchgefärbte Leder, jedoch darf man diese Produkte nicht überschätzen, indem sie sehr stark vom Resorcinbraun, und besonders von den schon auf S. 114 und 383 erwähnten sauerbasischen Kombinationsfärbungen konkurrenziert werden. Es sind auch die Benzylderivate, sowie Alkylammoniumverbindungen bekannt geworden, welche sich durch schöne Gelbbraunnuance und gute Löslichkeit auszeichnen (Homophosphine, Euchrysine (??)).

Literatur siehe besonders *Friedländer* I—VII, ferner *Hewitt* unter Akridine und *Richard Meyer*, „Die Teerfarbstoffe", woselbst eine sehr schöne Zusammenstellung zu finden ist, welche auch besonders die theoretischen Verhältnisse ganz ähnlich *Hewitt* berücksichtigt, **3** S. 1439—1455, (1897).

Ferner *Winther*, Patentsammlung 2, S. 233—279. Es findet sich dort eine wichtige Zusammenstellung der Konstitutionen der wichtigsten Akridine, welche für das Studium dieses Gebietes warm empfohlen sei. Über Naphth-Akridine siehe auch Ber. **26**, S. 2589; **33**, S. 910; **37**, S. 2922, 3077, und Dinaphth-Akridine Ber. **34**, S. 4146; **36**, S. 1027. Die Akridine des Anthrachinons entstehen bei „unrichtiger" Sulfuration mancher Arylaminoanthrachinone (s. z. B. D.R.P. 126444, VI. 419, sowie dieses Buch unter Anthracenfarbstoffen). Akridiniumfarbstoffe siehe Proc. Chem. Soc. **20**, S. 9; Ber. **37**, S. 575, sowie *Winther* 2, S. 240, und *Hewitt* loc. cit.

Vierzehntes Kapitel.

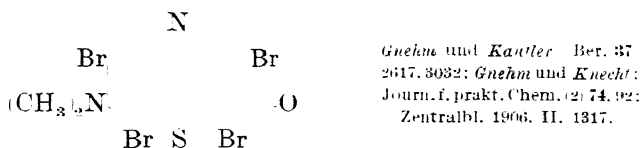
Die Schwefelfarbstoffe.

Die Farbstoffe, welche man als Schwefelfarbstoffe bezeichnet, bilden eine wichtige Gruppe, welche sich in erster Linie zum Färben vegetabilischer Fasern eignet und in die Reihe der Küpenfarben gerechnet werden muß. Sie haben nur unter ganz bestimmten Bedingungen Affinität zu Wolle und Seide und die Verwendung für animalische Materialien ist neueren Datums. Schwefelfarbstoffe werden dadurch gewonnen, daß bestimmte organische Verbindungen mit Natriumpolysulfid und einem Lösungsmittel längere Zeit auf höhere Temperaturen erwärmt werden, wobei 100 bis 200° im allgemeinen die praktischen Grenzen sind. Zwar haben die Entdecker dieser wichtigen Farbstoffklasse *Croissant* und *Bretonnière* im Jahre 1873 und *Kopp* im Jahre 1874 (Literatur weiter unten) ohne Lösungsmittel gearbeitet, und auch *Vidal*, den man mit Recht als den Bahnbrecher auf diesem Gebiete bezeichnet, hat in erster Linie Schwefel und wasserfreies Ätznatron gebraucht und auch die Temperaturen bis zum Maximum, nämlich gegen 200°, gesteigert. Man hat dann im weiteren Verlauf gefunden, daß sowohl die hohe Temperatur als auch die Abwesenheit eines Lösungsmittels ungünstig auf Farbton und Ausbeute einwirken und die technischen Methoden wurden mit der Zeit sehr verfeinert.

Wir haben bei den Thiazolen aus p-Toluidin bereits einen wichtigen Fall der Schwefelung kennengelernt, aber es entstehen in diesem Falle keine Küpenfarbstoffe, d. h. solche Verbindungen, die sich analog dem Indigo in alkalilösliche Verbindungen überführen und auf dem Färbematerial fixieren und reoxydieren lassen. Dagegen ist das Cibanonschwarz von *B. Mayer* in diese Klasse zu rechnen, weil es direkt durch Schwefelschmelze entsteht und die charakteristischen Eigenschaften der Küpenfarben zeigt. Jedoch unterscheidet sich dieser Farbstoff dadurch von den typischen Schwefelfarbstoffen, daß er nicht in Schwefelalkali, sondern nur in Hydrosulfit und Ätzalkali gefärbt werden kann und sich daher wie Indanthren und seine Verwandten verhält. Die Konstitution der Schwefelfarbstoffe ist trotz vieler Bemühungen nicht völlig aufgeklärt, und die ausgezeichneten Arbeiten *Robert Gnehms* und seiner Mitarbeiter sind noch immer, trotzdem bald 25 Jahre seither verflossen sind, der wichtigste Beitrag zur Kenntnis dieser Körperklasse. Der Grund dieses unbefriedigenden Zustandes ist darin zu suchen, daß bei der Einwirkung des Schwefels auf die Ausgangsmaterialien fast immer unentwirrbare Gemische verschiedener Verbindungen entstehen, die nicht getrennt werden können.

Nach den Untersuchungen *Robert Gnehms* scheint es festzustehen, daß der Schwefel des Polysulfides sich an der Bildung von Brücken-Schwefelatomen beteiligt, so daß z. B. bei der Einwirkung von Polysulfid auf Diphenylaminderivate sicher Thiodiphenylaminderivate entstehen. Schon *Vidal* hat diesen Reaktionsverlauf angenommen, ohne aber reine Derivate isoliert zu haben. Dagegen haben *Gnehm* und *Knecht*, sowie *Gnehm* und *Kaufler* aus dem Immedialreinblau (s. weiter hinten) mit Sicherheit folgende Thiodiphenylaminverbindung herstellen können:

N
Br Br
$(CH_3)_2N$ O
Br S Br

Gnehm und *Kaufler* Ber. 37 2617. 3032; *Gnehm* und *Knecht*: Journ. f. prakt. Chem. (2) 74. 92; Zentralbl. 1906. II. 1317.

Die interessante Frage, ob aber derartige Thiazinkörper schon im Handelsprodukt enthalten seien, oder ob sie sich erst durch den Eingriff bilden, d. h. durch Bromierung mit Kaliumbromat und Bromwasserstoff, kann nicht von vornherein entschieden werden. Es ist dann *Gnehm* und *Kaufler*[1]) sowie *A. Binz*[2]) gelungen, nachzuweisen, daß sehr wahrscheinlich gewisse Schwefelfarben als richtige Abkömmlinge des Methylenblau angesprochen werden müssen, wodurch die ursprünglichen Ansichten *Vidals* über die Konstitution seines ersten wichtigen Schwefelschwarz gestützt würden. Mit der Erkenntnis, daß sehr wahrscheinlich Thiazine vorliegen, ist jedoch noch nicht viel gewonnen, weil die weiteren Eigenschaften der

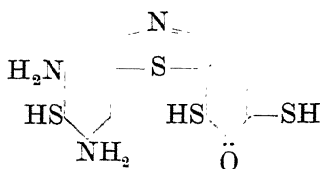
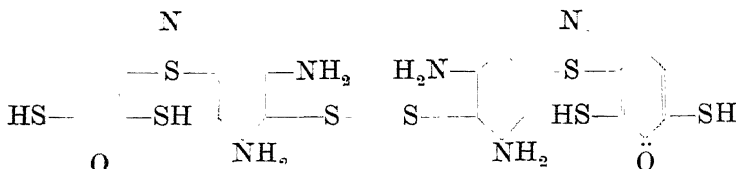
[1]) Ber. 39, 1016 (1906); Journ. f. prakt. Chem. (2) 73, 1 und 76, 401. [2]) Chem. Ind. 1906, 295.

Schwefelfarben es nicht erlauben, zwingende Schlüsse zu ziehen. Es ist sehr wohl möglich, daß überhaupt kein einheitliches Schema aufgestellt werden kann, indem gerade die Entdeckung des Thioindigo gezeigt hat, daß sehr verschiedene Konstitutionen Anlaß zur Bildung von Farbstoffen geben können, die sich mit Schwefelnatrium verküpen lassen[1]).

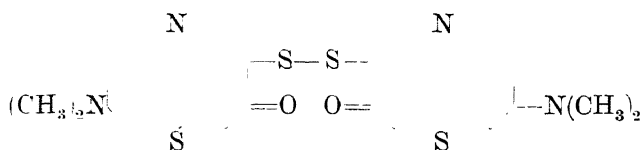
Die weiteren Eigenschaften dieser Körperklasse zwingen zur Annahme, daß neben dem Thiazinring noch andere bestimmende Gruppen vorhanden sein müssen, welche die Verküpung ermöglichen. Man nimmt allgemein an, daß chinoide Gruppen vorhanden sein müssen, welche z. B. folgende Konfiguration aufweisen können:

N
H_2N —S—
HS HS —SH
NH_2 Ö

oder

N N
—S— —NH_2 H_2N— —S—
HS— —SH —S S— HS— —SH
O NH_2 NH_2 Ö

Immedialschwarz aus p′-Oxy-p-o-Dinitro-Diphenylamin
D.R.P. 103861, V. 423; 131758, VI. 812; 134176, VI. 815.

Auch ähnliche Konstitutionen sind nicht unwahrscheinlich, wie z. B. die Verbindung, welche bei der Schwefelschmelze (Polysulfid) aus p-Dimethylamido-p′-Oxydiphenylamin unter nachträglicher Oxydation entsteht:

N N
—S—S—
$(CH_3)_2N$ =O O= —$N(CH_3)_2$
S S

D.R.P. 140964, VII. 522; 134947, VI. 636.

Wie man sich die Bildung derartiger komplizierter Gebilde im besonderen vorzustellen hat, entzieht sich der genauen Kenntnis, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß reduktive und oxydative Einflüsse nebeneinander verlaufen und je nach der Wirkungsdauer die verschiedensten Verbindungen erzeugen können. Sehr groß dürften die Moleküle nicht sein, weil die Leukoprodukte sich fast immer durch gute Löslichkeit auszeichnen und auch viele der bekannteren Schwefelfarben deutlich krystallisiert sind. Hier wäre sicher durch systematische Arbeit vieles aufzuklären.

[1]) Es sei darauf hingewiesen, daß das Indoanilin aus Thiodiphenylamin und Nitrosophenol einen grünen Schwefelfarbstoff ergibt, der bei der Oxydation schwarz wird. (Eigene Versuche.)

Man hat auch gefunden, daß gar nicht geschwefelte Indoaniline sich leicht verküpen lassen (wie z. B. das auf S. 300 beschriebene Indoanilin) und auch das Reduktionsprodukt aus Dinitro-oxydiphenylamin, das Nitro-amido-Oxydiphenylamin, hat in Schwefelalkalilösung deutliche Affinität zur Baumwollfaser.

Die Bildungsweisen der Schwefelfarbstoffe sind im Prinzipe sehr ähnlich, jedoch spielt die Temperatur und die Zeit eine so bedeutende Rolle, daß aus den identischen Ausgangsmaterialien völlig verschiedene Farbstoffe erhalten werden können. Ferner hat man gefunden, daß das Ergebnis vollkommen verschieden ausfallen kann, je nachdem man in Gegenwart oder in Abwesenheit von Wasser oder Alkohol arbeitet. Dann sind Fälle bekannt, wo es nötig ist, die Schmelzoperation zu wiederholen und den ersten Farbstoff, der wertlos ist, ein zweites Mal einer ähnlichen Operation zu unterwerfen. (Siehe Schwefelindigo B.) Die genauen Bedingungen werden meist geheim gehalten und die vielen Patente geben kein einwandfreies Bild von der technischen Arbeit.

Die große Mehrzahl der Schwefelfarbstoffe ist nicht chlorecht, dagegen sind fast alle sehr licht- und waschecht, so daß sie in bedeutenden Mengen verbraucht werden. Ein rein roter Schwefelfarbstoff, außer dem Thioindigorot *Friedländers* ist unbekannt, dagegen kennt man blaue, gelbe, grüne, braune und orange Schwefelfarbstoffe von befriedigendem Farbton. Mit Ausnahme des Hydronblau sind alle wenig chlorecht, aber es sind in der letzten Zeit einige Produkte auf dem Markt erschienen, welche einen deutlichen Fortschritt erkennen lassen[1]).

Einige der Schwefelfarbstoffe müssen, damit sie überhaupt technisch verwendbar sind, auf der Faser mit einem Oxydationsmittel nachbehandelt werden, wozu sich in erster Linie die Chromsäure (Natriumbichromat und freie Schwefelsäure) eignet, aber auch Wasserstoffsuperoxyd ist in manchen Fällen empfehlenswert, obschon sehr teuer.

Der schwerwiegendste Nachteil fast aller Schwefelfarben ist ihre ungenügende Tragechtheit, weil sie nach mehrfacher Wäsche unansehnlich werden. Ferner muß als Nachteil die Schädigung der Baumwollfaser betont werden, welche immer eintritt, wenn mit Schwefelfarben gefärbte Waren nicht gewaschen werden, da sich durch Oxydation des feinverteilten Schwefels Carbonisiererscheinungen zeigen.

Als allgemeine Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe muß ihre Löslichkeit in Schwefelnatriumlösung bezeichnet werden, aus welcher Baumwolle leicht angefärbt wird. Wolle und Seide können nur unter ganz besonderen Bedingungen mit diesen Farbstoffen gefärbt werden, weil das Schwefelalkali animalische Fasern zerstört. Derartige Zusätze sind von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden. Es sind immer Schutzkolloide. Besonders interessant ist das „Protektol“ der *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*

[1]) Schwefelfarbstoffe, welche aus Dimethylamido-indoanilinen oder Methyl-Benzyl-indoanilinen erhalten werden, sind ziemlich chlorecht (s. Immedialreinblau).

in Berlin, welche gefunden hat, daß die eingedickte Sulfitlauge der Papierstoff-Fabrikation sich besonders als Zusatz zum Färbebade eignet. Andere Zusätze sind Leim, oder dann wird empfohlen, daß man Schwefelfarbstoffe mit Hydrosulfit in Gegenwart von Bicarbonat und Soda färben solle (*Meister Lucius & Brüning*. *Friedländer*, Band XIV 1926).

Viele Schwefelfarbstoffe sind auch in Natronlauge leicht löslich. Verdünnnte Mineralsäuren entwickeln aus wässerigen Lösungen oder Suspensionen der Schwefelfarbstoffe, oft erst beim Kochen, fast immer Schwefelwasserstoff, so daß es leicht ist diese Körperklasse zu erkennen. Siehe *Green*, Analysis of Dyestuffs (im Anhang unter der benützten Literatur aufgeführt). Schwarze, blaue und violette Schwefelfarbstoffe können leicht zu farblosen Leukoverbindungen reduziert werden, die sich an der Luft reoxydieren. Die andern Farbtöne, besonders die gelben, braunen und orangen, werden durch Reduktionsmittel meist nicht angegriffen. Näheres siehe bei *Green*, S. 36—37, 48 und 74.

Es ist am einfachsten, die verschiedenen Schwefelfarbstoffe nach ihrem Farbtone aufzuführen, wobei mit dem hellsten begonnen wird.

Gelbe Schwefelfarbstoffe.

Gelbe Schwefelfarbstoffe entstehen aus aromatischen Diaminen unter den verschiedensten Bedingungen. Die wichtigsten Ausgangsmaterialien sind nachstehend zusammengestellt:

Wichtig, weil billig und einen guten ziemlich reinen gelben Farbstoff ergebend, ist das zuerst von *Cassella* vorgeschlagene m-Toluylendiamin, welches zuerst mit Schwefel erhitzt wird, worauf der unlösliche Thiokörper durch weitere Einwirkung von Schwefelnatrium oder auch nur mit Ätznatron (ungünstig!) in einen gelben leichtlöslichen Schwefelfarbstoff übergeführt wird. Die Schwefelung zum Thiokörper erfolgt bei ungefähr 210°, die Behandlung mit Sulfiden und wenig Wasser bei 100 bis 110°. Die genauen Darstellungsmethoden sind in dem D.R.P. 139430, VII. 533 angegeben und das Produkt wird unter dem Namen Immedialgelb G, R usw. in den Handel gebracht.

Die Entdeckung dieses billigen und waschechten Gelb gab Veranlassung zu vielen Umgehungsverfahren, von denen z. B. jenes von *Geigy* erwähnt sei. Diese Firma verwendet statt des m-Toluylendiamins dessen Formylderivat oder auch das Formyl-m-Phenylendiamin. Diese Farbstoffe sind dem Immedialgelb sehr ähnlich und können auch dadurch erhalten werden, daß zu der einen Base noch andere Basen zugegeben werden. Derartige Zusätze sind in großer Zahl bekannt geworden, z. B. wird Benzidin empfohlen[1]), ferner m-Toluylendiamin, Thioharnstoffe, Nitroacet-Toluidine u. v. a. m.

Die heute wichtigsten Schwefelgelb werden erhalten aus Benzidin, zusammen mit Primulinbase, sowie aus Dinitroacetanilid und Phthal-

[1]) D.R.P. 145763, VII. 541 ff., ferner VIII. 802 ff.

säure. Ferner ist interessant das Produkt aus Acet-ortho-Toluidin zusammen mit Benzidin verschmolzen. Diese Schwefelgelb kommen unter den Namen Immedialgelb, Katigengelb GG extra und Schwefelgelb G extra in den Handel. Zum Teil sind sie, wie das Immedialgelb, nicht ganz gut waschecht, jedoch ausgiebig und recht lichtecht.

Alle diese Abänderungen sind strenge genommen Versuche, die erste *v. Weinberg*sche Beobachtung auszunützen und können kaum als wichtige Fortschritte betrachtet werden. Eine eingehende Zusammenstellung aller Vorschläge findet man bei *Friedländer* in verschiedenen Bänden und besonders bei *Winther* Bd. II, S. 941 bis 943.

Braune Schwefelfarbstoffe.

Der erste und noch heute verwendete braune Farbstoff entsteht bei der Schmelze von allen möglichen organischen Abfällen, wie Blut, Holz, Sumachblättern (Kleie, Wolle!) u. a. m. mit Schwefel und Ätznatron. Diese Farbstoffe bilden den Ausgangspunkt der Industrie der Schwefelfarbstoffe. Sie wurden von *Croissant* und *Bretonnière*[1]) entdeckt. Die so erhaltenen Produkte sind meist unscheinbare, aber doch brauchbare Gelbbraun- bis Schwarzbraunnuancen, welche mit Catechubraun konkurrieren. Sie kommen unter dem Namen Cachou de Laval in den Handel und zeichnen sich durch bedeutende Licht- und Waschechtheit aus. Die Fabrikation ist einfach, nur bilden sich bei der Schmelze oft sehr übelriechende Gase (Mercaptane) und die Deckkraft dieser Braun ist ganz ungenügend, so daß sie trotz billigster Ausgangsmaterialien durchaus nicht wohlfeil sind. Die Schmelztemperaturen sind sehr hoch, gegen 300°, und es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß bei diesen Temperaturen sozusagen aus allen Schwefelschmelzen braune bis olive Töne erhalten werden können. (Sie müssen mit Bichromat nachbehandelt werden.)

Ebenfalls braune bis braunrote (orangebraune) Töne entstehen bei der Polysulfidschmelze von rohem Dinitro-Naphthalin oder reinem 1.8-Dinitronaphthalin. Man reduziert zu diesem Zwecke zuerst das Dinitroprodukt mit Sulfit und Natronlauge oder nur mit Natriumbisulfit, worauf das erhaltene Reduktionsprodukt, welches sehr wahrscheinlich eine Sulfosäure ist, mit Polysulfid bei 120 bis 130° geschwefelt wird. Solche Farbstoffe kommen unter dem Namen Kryogenbraun in den Handel, es sind verschiedene Marken herausgegeben worden[2]).

Ebenfalls braune Schwefelfarben werden erhalten aus Dinitrodiphenylaminen verschiedener Konstitution, sowie deren Sulfosäuren, vorausgesetzt, daß die Schwefelungstemperatur nicht zu tief ist. So erhält man z. B. aus dem gleichen Ausgangsmaterial, aus welchem das Schwefelschwarz des D.R.P. 112484 VI. 695 entsteht, auch einen braunen Farbstoff, wenn die Temperatur über 135° gesteigert wird. (Kondensationsprodukte aus Pikramin-

[1]) Fr. P. 98915 vom 12. April 1873 und E. P. 1489/1873.

[2]) *R. Bohn*: (1895) D.R.P. 88236, 92471, 92472, 103987, IV. 350ff, V. 453.

säure und Dinitrochlorbenzol.) Es sind außerordentlich viele braune Schwefelfarben bekannt geworden, jedoch nur ganz wenige haben technische Bedeutung erlangt. Ein Braun von großer Deckkraft und prächtiger Nuance wird z. B. erhalten, wenn man die Mutterlaugen der Krystallisation des m-Phenylendiamins mit Polysulfid verschmilzt (bei ca. 115°) (Privatmitteilung von Dr. *Price*).

Braune Töne von technischer Bedeutung erhält man auch bei der Schmelze des Ausgangsmaterials des Immedialschwarz FF (s. d.), wenn man nach den Angaben des D.R.P. 112484 (und andern) verfährt (VI. 695). Statt das Oxy-Dinitro-Diphenylamin direkt mit Schwefel zu verschmelzen, wird diese Verbindung zuerst mit Natronlauge von 35% unter Rückfluß gekocht und das Zersetzungsprodukt unbekannter Konstitution mit Natriumpolysulfid bis auf 160° erhitzt. Die genaue Vorschrift findet man auch in *Schultz'* Farbstofftabellen[1]. Immedialdunkelbraun.

Das Thionalbraun *Bönigers* entsteht bei der sehr energischen Schwefelung des Kondensationsproduktes von 1.2-Naphthochinonsulfosäure mit Sulfanilsäure (β-Oxynaphthochinonanil-p-Sulfosäure). Diese Schmelze wird zum Schlusse im Backofen bis zu 260° und höher erhitzt. Je nach der Temperatur oder Zeitdauer erhält man braungelbe bis dunkelbraune Töne von guter Echtheit.

Ein interessanter brauner Schwefelfarbstoff wird erhalten durch energische Schwefelung von Dinitroxylolsulfosäure mit Natriumpolysulfid.

Man löst z. B. 11,3 kg Schwefel in 100 l 50%igem Schwefelnatrium bei 90° und trägt durch ein Sieb 15 kg dinitroxylolsulfosaures Natron allmählich ein. Man konzentriert auf dem Dampfbade bis zur breiigen Konsistenz und breitet diese dicke Masse auf flachen Eisenblechen aus. Darauf erwärmt man 10 Stunden lang auf 240° und zuletzt mindestens 2 Stunden bis 250°, weil sonst der Farbton zu gelb wird. Jedes Blech wird besonders darauf untersucht, ob die Reaktion beendet sei. Man erhält nach dem Pulverisieren den fertigen Farbstoff in einer Ausbeute von ca. 70 kg Handelsware, die mit geschmolzenem Schwefelnatrium auf „Typ" gestellt wird. Der Farbstoff kommt unter dem Namen Cachou au Soufre R oder Schwefelcachou R in den Handel.

Orange-Schwefelfarbstoffe.

Orange-Schwefelfarbstoffe sind ebenfalls bekannt und die Farbwerke bringen derartige Nuancen in zahlreichen Varianten auf den Markt. Der erste dieser Farbstoffe war das Immedialorange der Firma *Cassella*, Erfinder *A. v. Weinberg* und *O. Lange*, welche orange Produkte dadurch erhielten, daß sie die Schwefelschmelze des Immedialgelb bis auf 250° erhitzten, worauf die Polysulfidschmelze folgt. Man erhält „phosphinartige" Töne ohne große Brillanz.

Nuancen ohne bestimmte Bezeichnung sind die Bronzetöne, d. h. unreine Gelb-Töne[2]. Sie entstehen meist aus p-Diaminen durch die Schwefelschmelze (Polysulfidschmelze bei 250°), sowie auch beim Ver-

[1]) Nr. 725, sowie im Colour Index.

[2]) Z. B. *Ostwalds* Nr. 0 (ie, ne, ni), siehe Tafel III in seiner Farbenkunde. S. Hirzel, Leipzig 1923.

schmelzen von p-Diaminen zusammen mit schwarzen Schwefelfarbstoffen oder Benzidin (Thiophorbronze von *C. Ris*)[1]. Man verwendet diese Farbstoffe in sehr großen Mengen zur Herstellung von Kakitönen, sowie zum Färben der bekannten Regenmäntel, welche früher ausschließlich mit Eisen und Catechu gefärbt wurden (Cutch, engl.).

Blaue Schwefelfarbstoffe.

Die wichtigste Gruppe der „farbigen“ Schwefelfarben (ausgenommen Schwarz!) sind die blauen Produkte, welche Indigo und die Direktfarbstoffe stark konkurrenzieren. Alle werden erhalten durch die Einwirkung von Polysulfid auf Indophenole und Indoaniline (siehe S. 300), wobei je nach dem Ausgangsmaterial und der Art der Schmelze rötere oder grünstichigere Blau entstehen. Der erste interessante blaue Schwefelfarbstoff war das Immedialreinblau von *Cassella,* welches aus dem Indoanilin, erhalten aus Phenol und p-Amidodimethylanilin, durch Polysulfidschmelze entsteht. Sehr bemerkenswert und technisch von Wichtigkeit ist es, daß die Schmelze nicht über 120° getrieben werde, weil sonst Schwarz entsteht, welches in der Tat auch zuerst aus dem identischen Produkte erzeugt wurde. Die Schmelze erfolgt ähnlich wie später beim Schwefelindigo beschrieben werden soll, und zwar werden aus den verschiedenen Dimethyl- resp. Diäthyl-Indoanilinen Marken von röterer und blauerer Nuance erzeugt. Die Menge des Polysulfides spielt keine große Rolle und die Angaben des D.R.P. 134947, VI. 636 (*v. Weinberg-Cassella*) sind recht genau der Technik entsprechend. Die Herstellung des Indoanilins wurde bereits auf S. 300 eingehend beschrieben. Man verdünnt die Schwefelschmelze, welche gegen 36 Stunden bei 115° im Gange gehalten wird (Apparatur siehe unter Schwefelindigo B) mit der 10fachen Menge Wasser und bläst die leichtlösliche blaue „Leukoverbindung“ mit Luft aus. Der Farbstoff wird im Vakuum getrocknet und darauf mit Schwefelnatrium auf die gewünschte Typstärke gebracht. Die Immedialreinblau sind sehr reine Blau ($\lambda = 626.0$ und 582,0, ganz ähnlich Neublau, s. S. 364) von sehr guter Waschechtheit, guter Lichtechtheit und mäßiger Chlorechtheit. Lösung in H_2SO_4: blau. NaOH: blau. HCl: entwickelt H_2S.

Sehr ähnliche, aber etwas dunklere Töne werden erhalten, wenn man an Stelle des Indoanilines, erhalten aus p-Amidodimethylanilin und Phenol jenes verwendet, bei welchem das Phenol durch α-Naphthol ersetzt wird. (Siehe das Indoanilin auf S. 300.) Der Farbstoff wird nach den Angaben des D.R.P. 132212 VI. 676 (und 179839, VIII. 769), welche ich nachgeprüft und richtig befunden habe, wie folgt erhalten:

Man trägt den Preßkuchen, erhalten aus p-Amidodimethylanilin und α-Naphthol durch Oxydation mit Natriumhypochlorit, welcher 25 kg trockene Substanz enthält, in 30 kg krystallisiertes Natriumsulfid ein und erwärmt auf ca. 30°. In kurzer Zeit tritt Reduktion des Indoanilins ein und die Lösung wird rein gelb. Nun gibt man noch 40 kg Schwefel-

[1] D.R.P. 220064 X. 300.

natrium kryst. hinzu, in welchem 15 kg Schwefel gelöst sind, und erwärmt unter stetem Rühren die Masse während 8 Stunden auf Siedetemperatur (ca. 115°). Nachdem die Schmelze beendet ist, verdünnt man mit 500 l heißem Wasser und löst den ausgeschiedenen Farbstoff in ca. 20 kg Schwefelnatrium auf. Diese Lösung wird nun mit Luft „ausgeblasen". (Man kann auch die Leukoverbindung mit Natriumbicarbonat ausfällen.) Der Farbstoff kann aus siedendem Benzol nach dem Trocknen krystallisiert erhalten werden (kupferglänzende, beiderseitig abgestumpfte Prismen) Er kommt unter dem Namen Thiophorindigo CJ in den Handel und war vor Einführung der Pyrogenindigo einer der echtesten blauen Schwefelfarbstoffe (Erfinder *C. Ris*). Die Küpe ist hellbraun-gelb.

Die den Immedialreinblau entsprechenden nichtmethylierten Produkte werden aus dem untenstehenden Indoanilin erzeugt.

O =N- >NH_2 HO —NH— >NH_2
CH_3 CH_3

Indoanilin resp. dessen Reduktionsprodukt (siehe auch S. 300).

Dieses Diphenylaminderivat wird in der Schmelze durch Reduktion des Indoanilins erzeugt und durch lange Einwirkung von Natriumpolysulfid in den Schwefelfarbstoff übergeführt. Die daraus erhaltenen dunkelblauen Farbstoffe sind die Immedialindone von *R. Herz, Cassella*[1]). Man erzeugt auch durch nochmalige Schwefelschmelze des einmal isolierten und getrockneten Immedialindon lichtechtere Blau von Indigonuance.

Besonders wichtig ist diese wiederholte Schwefelschmelze bei dem einfachen Indophenol, erhalten aus p-Amidophenol und Phenol, wie es auf S. 299 genau beschrieben wurde. Die Schmelze ist in diesem Falle recht charakteristisch, so daß sie im Auszuge beschrieben werden soll.

Schwefelindigo B. Eine Menge Indophenol, erhalten aus 30 kg p-Amidophenol und 20 kg Phenol (s. S. 299) wird in der Form von hydraulischen Preßkuchen (ca. 55 kg) in eine Lösung von 280 l Schwefelnatrium, enthaltend 135 kg krystallisiertes $Na_2S + 9$ Wasser und 70 kg Schwefelpulver, in groben Brocken eingetragen. Darauf wird die Temperatur des Ölbades, in welchem der eiserne Kessel steht, rasch auf 120° gebracht und man hält die Temperatur während 24 Stunden im Innern des Kessels auf ca. 110°, d. h. man kocht unter Rückfluß (Bleikühler im Wasserfaß, Rührer).

Nach dieser Zeit verdünnt man die Schmelze in einem großen Holzbottich mit 1500 l Wasser und fällt den Zwischenfarbstoff mit Luft aus. Darauf filtriert man und trocknet bei 100°. Der trockene, feingemahlene Farbstoff wird nun der genau gleichen Schmelze ein zweites Mal unterworfen, aber man verwendet nur 55 kg Schwefel. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben angegeben. Ausbeute ca. 100 kg konzentrierte Ware. Der Schwefelindigo B färbt ein mäßig schönes Blau aus schwefelnatriumhaltigem Bade. Durch Nachoxydation mit Chromsäure (Bichromat und verdünnte Schwefelsäure oder auch Wasserstoffsuperoxyd) erhält man eine indigoähnliche Nuance von ganz hervorragender Echtheit, ausgenommen die Chlorechtheit.

Einen früher viel gebrauchten blauen Schwefelfarbstoff stellt das Schwefelblau L extra der *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation* dar. Dieses wird durch Schwefelschmelze von Chlordinitro-Oxydiphenylamin erhalten, welches untenstehende Konstitution hat. Es wird durch Kondensation von o-Chlor-p-Amidophenol und Dinitrochlorbenzol leicht erhalten.

[1]) D.R.P. 199963, IX. 463.

NO_2

NO_2 -NH— OH

Cl

Die Schmelze erfolgt unter sehr ähnlichen Bedingungen wie beim Schwefelindigo beschrieben, nur muß sie nicht wiederholt werden. Der Farbstoff fällt unmittelbar beim Verdünnen der Schmelze als Leukoverbindung aus und wird nun zuerst in der Presse mit Druckluft 2 Stunden lang oxydiert (Ausblasen der Presse). Darauf entleert man die Presse und unterwirft die feuchten Preßkuchen einer Nachoxydation, indem man sie 3 Stunden lang umschaufelt (alle 25 Minuten), worauf der Farbstoff im Vakuum getrocknet wird. Das Schwefelblau L extra färbt ein unscheinbares Schiefergrau bis Blaugrau, welches als solches kein Interesse bietet. Dagegen ist es ein ausgezeichneter Untergrund für die Überfärbung mit Indigo, weil dadurch bis zu 80% an diesem gespart werden, ohne daß die Echtheit merklich zurückginge.

Merkwürdig ist, daß durch geringe Änderungen dieses Schmelzverfahrens, d. h. Erhöhung des Schwefels in der Schmelze um 20% und des Schwefelnatriums um ca. 40%, nicht ein blaugrauer, sondern ein rötlichbrauner Farbstoff entsteht, welcher unter dem Namen Schwefelkorinth B bekannt ist. Er wird nicht nachoxydiert.

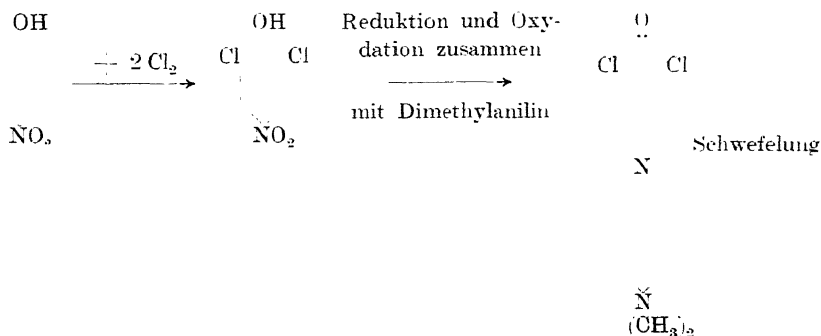
Pyrogenindigo (Kryogendirektblau und andere Namen) entsteht, wenn die Indoaniline, welche aus Diphenylamin und Nitrosophenol resp. aus p-Amidophenol und Diphenylamin erhalten werden (s. S. 302) mit wasserfreiem, aber alkoholischem Natriumpentasulfid im Autoklaven auf ca. 120° während 24 bis 30 Stunden erhitzt werden.

Man verwendet z. B. 27,5 kg Phenylamido-Oxydiphenylamin oder das entsprechende Indoanilin, und mischt dieses mit einer Suspension von 55 kg trockenem Natriumpentasulfid in 150 Liter trockenem Alkohol. Zu diesem Zwecke kann man z. B. geschmolzenes trockenes Natriumsulfid und die entsprechende Menge feinpulverisierten Schwefel verwenden. Der Druck steigt gegen 5 Atmosphären. Nach 24 Stunden läßt man erkalten und filtriert direkt ab. Den Farbstoff löst man meistens noch einmal in Schwefelnatriumlösung und bläst ihn aus. Pyrogenindigo, der in verschiedenen Marken im Handel ist (Indoaniline aus Homologen!), färbt ein sehr reines Blau, welches bedeutend lichtechter als Immedialreinblau ist und dieses zum Teil verdrängt hat.

Ebenfalls ausgezeichnete Schwefelblau sind die Katigenindigo (CL und G extra[1]), die aus untenstehenden Zwischenprodukten entstehen:

OH → + 2 Cl_2 → OH, Cl Cl → Reduktion und Oxydation zusammen mit Dimethylanilin → O, Cl Cl → Schwefelung

NO_2 — NO_2 — N

N
$(CH_3)_2$

Die Chloratome erleichtern die Schwefelung ungemein und man erhält schon in wenigen Stunden den fertigen Farbstoff in der Schmelze.

[1]) *Bayer.*

Noch bedeutend echter und zum Unterschiede anderer Schwefelblau recht gut chlorecht, ist das Hydronblau R von *Haas*[1]), welches das Analogon des Pyrogenblau darstellt, nur mit dem wichtigen Unterschiede, daß das auf S. 301 beschriebene Indoanilin aus Carbazol statt aus Diphenylamin dazu verwendet wird. Die bedeutende Überlegenheit des Hydronblau über alle andern Schwefelblau ist eine der größten Überraschungen auf diesem etwas monotonen Gebiete. An diesen schönen Farbstoff hat sich ein unerquicklicher Patent- und Rechtsstreit geknüpft, welcher für den Erfinder wenig erfreulich war, zuletzt aber doch ehrenvoll endete. Man schwefelt mit $Na_2S_{7.8}$ in Alkohol unter Rückfluß während 130 bis 160 Std.

Die Erfahrungen, die man bei der Herstellung gewisser Schwefelblau gesammelt hatte, z. B. doppelte Schwefelung, haben hier Früchte gezeitigt, indem man gefunden hat, daß die höher geschwefelten Produkte sich ganz anders verhalten als jene, bei denen das Polysulfid wenig eingewirkt hat. Die höher geschwefelten Produkte sind in Schwefelnatrium schwerlöslich und werden aus der Hydrosulfitküpe wie Indanthren oder Indigo gefärbt. Das Hydronblau R[2]) ist ein etwas mattes, nicht ganz so blumiges Blau wie der Indigo (wenig grüner), übertrifft diesen jedoch in bezug auf Echtheit um ein Bedeutendes, es erreicht Cibablau 2B und fast Indanthren in bezug auf Lichtechtheit. Die verschiedenen Marken sind in zahlreichen Patenten eingehend beschrieben worden, aber die Angaben über die Schmelze kann ich nicht ganz bestätigen, indem offenbar auch hier mit der Zeit kleine, aber sehr wichtige Abänderungen getroffen wurden, die weder zum Patent angemeldet, noch sonst wie bekannt gegeben wurden.

Die Ausgangsmaterialien des Hydronblau sind sehr billig, indem Carbazol und Phenol (auch ortho-Kresol und andere Phenole wurden patentiert) zu den billigsten Ausgangsmaterialien der Farbenchemie gehören, bezahlte man doch für beide keine 80 Pfennige für das Kilogramm vor dem Weltkriege.

Ein weiteres Schwefelblau ist das Thionblau von *A. Bonnato*[3]), welches durch gelinde Schwefelung des Dinitro-p-Oxydiphenylamins erhalten wird. Man kocht zuerst das partielle Reduktionsprodukt dieses Dinitrokörpers mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (Bildung eines Thioharnstoffes?) und behandelt darauf dieses Zwischenprodukt mit Natriumpolysulfid bei 110 bis 115°. Fast identische Produkte erhält man durch direkte mäßige Schwefelung des Dinitrokörpers mit Polysulfid bei 110°. Diese Farbstoffe färben unscheinbare blaugraue Nuancen, welche aber durch vorsichtige Oxydation, am besten mit Wasserstoffsuperoxyd, in recht schöne und auch echte Indigoblau übergehen. Wegen dieser Nachbehandlung ist das Thionblau bei den Färbern nicht beliebt.

---

[1]) D.R.P. 218371, X. 301; 221215, X. 304; 222640, X. 302; 224590/91, X. 303; 238857, X. 306 und viele Zusatzpatente mit Methylcarbazolen (N-Methyl), siehe *Lange* und *Friedländer*.

[2]) Hydronblau G wird aus Äthyl-carbazol hergestellt.

[3]) D.R.P. 139099, VII. 501.

Thionblau oder Direktschwefelblau aus Dinitro-oxy-diphenylamin. Letztgenannte Verbindung entsteht quantitativ aus Dinitrochlorbenzol und p-Amidophenol in wässeriger Lösung unter Zusatz eines säurebindenden Mittels, wie Natriumacetat oder Soda, welches langsam zugesetzt wird, damit sich kein Dinitrophenol bildet.

Man schmilzt z. B. in einer eisernen flachen Pfanne mit Deckel und Pflugrührer, der den ganzen Boden genau bestreicht (Dampfbad), 200 kg Schwefelnatrium (krystallisiertes) und 80 kg Schwefelpulver zusammen und erwärmt die Lösung bis zur vollkommenen Vereinigung der beiden Substanzen auf 110°, was ca. 1 Stunde dauert. Darauf trägt man, so rasch als es die heftige Reaktion gestattet, 100 kg Dinitro-oxy-diphenylamin innerhalb 12 Minuten in die gutbewegte Polysulfidlösung ein und rührt, solange es die Konsistenz des Gemisches erlaubt, ununterbrochen. Diese Operation dauert ungefähr 5 Stunden bei einer Temperatur von 115 bis 125°.

Man zerkleinert darauf in der Pfanne das feste Produkt mit eisernen Spateln und trocknet durch Einleiten von Dampf in den Doppelmantel (4 bis 5 Atmosphären) die faustgroßen Schmelzstücke vollständig. Die trockene Schmelze wird fein gemahlen und darauf mit einer 15%igen Kochsalzlösung systematisch ausgelaugt. Man filtriert bei 60°, ohne Luft durch die Kuchen zu leiten, weil sonst unreine Produkte in den Preßkuchen ausgefällt werden. Den Presseinhalt wäscht man mit mehr Salzwasser aus und oxydiert den Farbstoff wie beim Schwefelblau L extra angegeben. Es ist klar, daß man diese Operation auf verschiedenen Wegen ausführen kann. Charakteristisch ist, daß die Oxydation hier länger dauert und zwar in der Trockenkammer bei 25—30° gegen eine Woche.

Durch Behandeln des oxydierten Farbstoffes mit 3%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur während 10 Stunden und Abfiltrieren und Trocknen des alkalischen Materials (hydraulisch pressen) entsteht das grünliche Schwefelblau[1].

Verwendet man statt nur 3%ige Natronlauge solche von 10%, dann erhält man beim Abfiltrieren des nicht ganz neutralisierten Farbstoffes (Phenolphthaleïnreaktion! stark) die Marke R.

Immer muß man derartige Produkte mit andern Marken auf „Typ stellen", z. B. mit Pyrogenindigo, Schwefelindigo oder Immedialreinblau B, weil es fast nie gelingt, genau die gewünschte Nuance zu erhalten. Man arbeitet daher auf sehr grüne und sehr rote Blau, welche man im nötigen Mengenverhältnisse mischt.

Die Ausbeuten an konzentriertem Farbstoff betragen auf 100 kg Dinitrodiphenylamin ungefähr 150 kg Schwefelblau grünlich oder rötlich. Es ist kar, daß die Vorschrift, wie sie oben ungefähr angegeben ist, in jeder Fabrik wieder etwas anders ausgeführt wird, aber sie gibt ein ganz gutes Bild von der rein empirischen, wenig befriedigenden Arbeitsweise auf diesem Gebiete.

Grüne Schwefelfarbstoffe.

Durch Zusatz von Kupfersalzen, wie Kupfersulfat, gelingt es, aus fast allen Schwefelblau bei der Polysulfidschmelze grüne Töne zu erhalten. Die Wirkungsweise des Kupfersulfides ist völlig unbekannt. Schon das Immedialreinblau gibt unter Zusatz von Kupfersulfat in geringer Menge (4 bis 5%) einen recht reinen blaugrünen Farbstoff. Auch andere Schwefelschmelzen geben ähnliche Ergebnisse. Bedeutend günstigere Resultate erhält man jedoch, wenn man nach dem Vorschlage *M. Bönigers* von Arylamido-Sulfosäuren ausgeht und diese in Indoaniline überführt.

[1]) Die aus diesen Schwefelblau extrahierten unreinen Blauschwarz sind z. B. die Immedialschwarz 5 B.V. u. a. m.

Günstig haben sich die Derivate der Phenyl-peri-Säure[1]) erwiesen, welche man durch gemeinsame Oxydation mit Hypochlorit (siehe S. 300 unter Indoaniline) erhält. Diese Körper sind schwierig krystallisierende, in Alkali leicht lösliche Substanzen, welche unter den gleichen Bedingungen, wie sie beim Schwefelindigo und beim Schwefelschwarz T angegeben sind, Grüntöne von befriedigender Reinheit ergeben. Diese erreichen z. B. das Diamingrün B, übertreffen es zum Teil, können sich jedoch nicht mit Malachitgrün oder andern Triphenylmethanderivaten messen. Kupferzusatz ist bei diesen Schmelzen nicht unbedingt nötig, jedoch meist günstig.

Schwefelgrün sind unter dem Namen Thionalgrün, Immedialgrün, Katigengrün und Pyrogengrün bekannt. Die Homologen Phenylperisäuren, p-Tolylperisäuren, sowie die im Oxy-Phenylkern substituierten Verbindungen geben die verschiedenen BB-, GG- und Brillant-Schwefelgrünmarken[2]). Lösung in H_2SO_4: blau.

Sehr schöne Schwefelgrün werden auch aus Aryl-α-Naphthylamin erhalten mit trockenem Polysulfid und Kupfersalzen, jedoch sind die Ausbeuten nicht günstig wegen der schwierigen Verschmelzung.

Violette, bordeauxrote und rötliche Schwefelfarbstoffe.

Es schien eine Zeitlang, als ob es möglich wäre, durch richtige Auswahl der Ausgangsmaterialien auch rote und reinviolette Schwefelfarbstoffe zu gewinnen, um so mehr, als, wie schon erwähnt, der *Friedländer*sche Thioindigo sich vor andern Küpenfarbstoffen dadurch auszeichnet, daß er mit Schwefelnatrium verküpt werden kann. Alle Versuche, einen reinen violetten oder roten Schwefelfarbstoff zu erhalten, müssen aber bis dahin als vergeblich bezeichnet werden, und jene Verbindungen, welche unter dem Namen Immedialrot oder -violett anzutreffen sind, können unmöglich als Violett oder Rot betrachtet werden. Es sind sehr stark bräunliche Töne ohne Glanz, die sich nicht eingebürgert haben.

Sogenannte „korinth-farbige" Töne, das sind unscheinbare rötliche Braun [z. B. *Ostwald* 12 (ie und ni)] werden erhalten, wenn man Chlordinitrooxydiphenylamin (siehe unter Schwefelblau L extra) der gemäßigten Schwefelschmelze mit Natriumpolysulfid unterwirft. Ähnliche, aber etwas reinere Farbstoffe werden erhalten, wenn man Amido-Oxy-Azine (Safraninone)[3]) verwendet. Besonders interessant sind die Azine folgender Konstitution:

[1]) Auch p-Tolyl-peri-Säure:

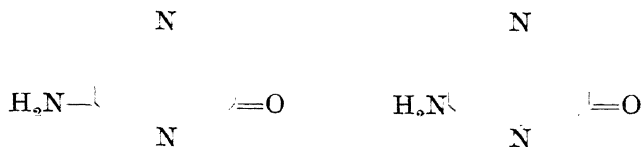
für Katigenbrillantgrün 3 G in möglichst konzentriertem Alkohol (siehe z. B. Sulfonsäureblau, Alphanolschwarz, Sulfoncyanin.)

[2]) D.R.P. 162156 (*Böniger*, 1904), VIII. 767. [3]) D.R.P. 168516, 177493, 179 9601, 79961 VIII. 775 ff.

N N

H_2N— =O H_2N =O

N N

CH_3

Phenosafraninon aus Phenosafranin und die Homologen und Analogen aus Tolusafraninon, Anisylsafraninon, Xylidinsafraninon usw.

D.R.P. 168516, VIII. 775. D.R.P. 179961, VIII. 779.

Die Schmelze dieser Azine erfolgt nach zwei ganz verschiedenen Methoden. Entweder erhitzt man die Azine zuerst mit reinem Schwefel, wie es z. B. im D.R.P. 168516 ausgeführt ist, worauf der erhaltene Schwefelkörper, wie beim Immedialgelb, nachträglich der Polysulfidschmelze unterworfen wird. Oder man unterwirft die genannten Verbindungen der gewöhnlichen Polysulfidschmelze[1]). Die Töne, welche erhalten werden, sollen bedeutend reiner sein als jene, welche man durch die obenbeschriebene Methode erhält, aber es werden auch so nur mäßig reine kupferfarbige Dunkelrot erhalten, welche niemals als eigentliche Rot angesprochen werden können. Später wurde dann gefunden, daß man auch die gewöhnlichen Safranine der Kupfer-Schwefelschmelze unterwerfen kann und ganz ähnliche Schwefelfarbstoffe erhält, vorausgesetzt, daß man die Schmelze sehr lange dauern läßt (bis 100 Stunden!). Die Safranine, welche keine Methylgruppen im Azinkern enthalten, geben bedeutend günstigere Ergebnisse als das gewöhnliche Tolusafranin (S. 321)[2]).

---

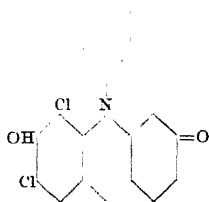
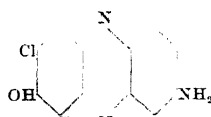
[1]) Z. B. Beispiel 1 des D.R.P. 171177, VIII. 783: 15 Teile des Phenosafraninon, 83 Teile Schwefelnatrium krist., 38 Teile Schwefel, 7 Teile Kupfervitriol kryst., 15 Teile Wasser; Schmelze bei 120 bis 140° während 15 bis 30 Stunden.

[2]) D.R.P. 177709 VIII. 785, ferner 181125, 174331 (Chlorderivate, 8 Beispiele) siehe *Friedländer* VIII. 788 ff. und das umfangreiche D.R.P. 187868, VIII. 793, in welchem auch Vermutungen über die Konstitution derartiger Verbindungen mitgeteilt werden. Es wird dort angenommen, daß die Halogenatome durch die SH-Gruppe ersetzt werden und daß dann durch weitere Einwirkung zuerst Zwischenprodukte entstehen, die bei der eigentlichen Polysulfidschmelze die gewünschten „roten" Schwefelfarbstoffe ergeben. Als Ausgangsmaterialien werden z. B. die Dichlorphenosafraninone vorgeschlagen, sowie einfache Azine:

Cl N N

OH =O Cl

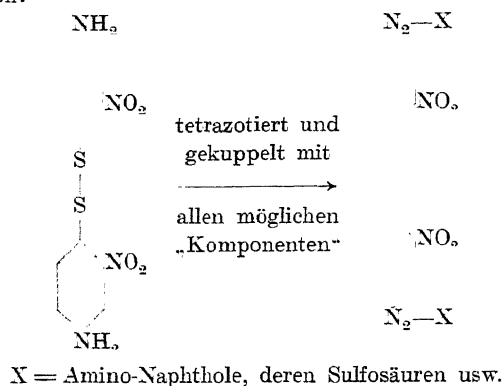
Cl OH NH_2

N Cl N

Beispiel 4 Beispiel 1

u. a. m. 6 Beispiele.

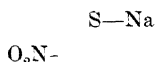
Neben diesen Patenten sind noch andere sehr zahlreiche bekannt geworden, die jedoch keine technische Bedeutung erlangt haben. Ich nenne das Patent der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel*, deren D.R.P. 161462 (40 Beispiele!) VIII. 798 die Herstellung brauner bis roter Schwefelfarbstoffe beschreibt, ausgehend von Thiokörpern untenstehender Konstitution:

NH_2 — NO_2 — S — S — NO_2 — NH_2 tetrazotiert und gekuppelt mit ⟶ allen möglichen „Komponenten" N_2—X — NO_2 — NO_2 — N_2—X

X = Amino-Naphthole, deren Sulfosäuren usw.

Diese Sulfide werden aus Dinitrochlorbenzol und Rhodankalium durch partielle Reduktion erhalten. Es wird ferner angenommen, daß bei der Polysulfidschmelze aus dem Disulfid das Mercaptan entstehe, welches dann den Schwefelfarbstoff gebe:

S—Na

O_2N-

N_2—X

Ein ziemlich reines Bordeaux erhält man nach den Angaben des D.R.P. 181125, VIII. 788 (siehe auch oben), wenn man die Alkyl (N)-Safraninone einer mäßigen Schwefelung unterwirft, z. B.:

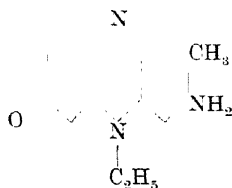
N

CH_3

O

NH_2

N

C_2H_5

Thiogenpurpur (nach *Georgievics*, V. Aufl., S. 451).

Dieses Azin wird leicht erhalten, wenn man p-Nitrosophenol mit mono-Äthyl-m-Toluylendiamin kondensiert[1]. Bei Temperaturen von ca. 120° entstehen rötere Töne als bei höherer Temperatur.

Immedialbrillantviolett entsteht aus p-Xylenol:

CH_3

OH

CH_3

resp. dessen Indoanilin. Der Farbstoff ist ziemlich lebhaft, aber sehr teuer[2].

---

[1]) Beispiel 1, VIII. 788. [2]) D.R.P. 191863 IX. 462.

Raymond Vidal

geb. 1862

der Begründer der Industrie der Schwefelfarbstoffe.

Schwarze Schwefelfarbstoffe.

Der erste technisch interessante schwarze Schwefelfarbstoff war das *Vidal*sche Schwarz[1]), welches aus p-Phenylendiamin und p-Amidophenol entsteht. *Vidal* erhitzte z. B. 1 Teil p-Phenylendiamin mit 0,5 Teilen Schwefel und 1 Teil NaOH von 35°/₀ (40° Bé) während 10 Stunden auf Siedetemperatur. Der erhaltene Farbstoff färbt ein sehr schönes Grau von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften; um jedoch ein volles Schwarz zu erzielen, müssen die Färbungen analog dem Thionblau mit Kupfervitriol nachbehandelt werden. Das Schwarz von *Vidal* muß als Bahnbrecher betrachtet werden, und seine Verdienste werden auch durch die teilweise Nichtigkeitserklärung seines Patentes nicht geschmälert[2]).

Vidal entdeckte auch unmittelbar darauf die wichtige Polysulfidschmelze[3]), indem er z. B. 1.4-Amidonaphthol der Einwirkung von Schwefel (75 Teile) und Schwefelnatrium kryst. (300 Teile) unterwarf (Beispiel 2). Die Schmelztemperatur beträgt 150 bis 175°, je nach der Menge des Wassers War das erste Vidalschwarz nicht farbkräftig, so zeigte es sich doch bald darauf, daß bei Verwendung von Gemischen von p-Amidophenol und o-Amidophenol und Anwendung der Polysulfidschmelze sehr kräftige Schwarz erhalten werden. Solche Schwefelschwarz kommen noch heute auf den Markt und zeichnen sich vor allen andern derartigen Farbstoffen durch sehr schöne „Blume" aus. Man erhält das Gemisch von o- und p-Amidophenol durch Nitrieren von Phenol nach bekannter Methode und Schmelzen der Nitrokörper mit Polysulfid, wobei man die Amidokörper gar nicht isoliert. Ebenfalls günstig ist es, den Azofarbstoff aus Phenol und Anilin zu reduzieren, das Anilin mit Wasserdampf abzudestillieren und das rohe Gemisch der isomeren Amidophenole zu schwefeln [Eclipsschwarz B, Noir Autogène (*Poirrier*) usw.].

Bald nach der Entdeckung des *Vidal*schen Schwarz und seinen Abänderungen wurde von *Cassella* gefunden, daß sich das Dinitrooxydiphenylamin ausgezeichnet zur Erzeugung schöner Schwefelschwarz eignet. Es ist also nicht ganz richtig, daß das erste Schwefelschwarz das Schwarz von *Kalischer-Cassella* gewesen sei, wie es meist angenommen wird, aber die Entdeckungen fallen sozusagen zusammen (1896/97).

Die Schmelze wird in der Weise vorgenommen, daß man das Dinitrooxydiphenylamin in Polysulfid einträgt und bei 140° 8 Stunden erhitzt. Man kann darauf die Temperatur weiter bis 160° steigern unter Verdampfen des Wassers oder auch ohne diese Operation mit Wasser verdünnen und ausblasen (siehe auch Direktschwefelblau).

Das Immedialschwarz FF[4]) gab das Signal zur Auffindung von Umgehungspatenten, die in der Tat sehr zahlreich sind. Sie alle versuchen

[1]) D.R.P. 85330; Soc. ann. des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis und *Raymond Vidal* in Paris.

[2]) IV. 1049 ff. [3]) D.R.P. 90369, IV. 1051. [4]) D.R.P. 103861, V. 423 (1897).

auf irgendeinem Wege zum gleichen Ergebnisse wie das grundlegende Patent zu kommen, ohne jedoch irgendwie prinzipiell Neues zu bieten [1]).

Das Auronalschwarz von Höchst wird aus dem Dinitroamidodiphenylamin erhalten, wenn man dieses der Polysulfidschmelze unterwirft und Glycerin zur Schmelze gibt [2]).

Alle diese Schwefelschwarz und viele andere mehr wurden aber durch das billige. wenn auch nicht ganz so blumige Schwefelschwarz T (*Priebs* und *Kaltwasser*, A.G.F.A. 1899) [3]) rasch zurückgedrängt.

Die Herstellung des Schwefelschwarz T ist sehr charakteristisch und soll daher auszugsweise angegeben werden.

Man trägt in einen eisernen Kessel mit Rührwerk 1200 Liter Wasser ein und läßt im Laufe von 3 Stunden gleichzeitig 700 kg Dinitrochlorbenzol und 1080 kg Natronlauge von 30%, einfließen. Die Temperatur betrage immer gegen 100°, und es soll kein Überschuß von Natronlauge vorhanden sein. Die Qualität des Dinitrochlorbenzols ist wichtig, indem eine Beimischung von 1-Chlor-2.6-Dinitrobenzol die Ausbeute herunterdrückt. Man stellt das Dinitrochlorbenzol daher aus reinem 1.4-Nitrochlorbenzol dar. Nachdem alles gemischt ist, wird noch 1 Stunde bei 95° gerührt. Das Gemisch von Wasser, Kochsalz und Dinitrophenolnatrium [4]) wird nun in den Schmelzkessel gedrückt (Druckluft und Steigrohr). In diesem befindet sich eine Lösung von 508 kg Schwefel in 2600 Liter einer 50%igen Schwefelnatriumlösung (Tetrasulfid). Die Temperatur betrage 50°. Das Gesamtvolumen sei nach dem Mischen ca. 5500 Liter. Die Temperatur steigt in 3 Stunden allmählich auf 105°, und nun beginnt die Masse zu kochen. Man kocht unter Rückfluß (Eisenkühler) noch 36 Stunden lang und drückt darauf die Schmelze in 6000 Liter Wasser. Durch Einblasen von Luft mit besonders konstruierten Luftdüsen wird der Farbstoff bei 50° ausgeblasen, was ungefähr 1 Stunde dauert. Man filtriert ab und trocknet die Preßkuchen, die 2500 kg wiegen, im Vakuum bei 80°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 760 kg trockene Ware, die mit Glaubersalz und Schwefelnatrium auf Typ verdünnt wird, wodurch rund 1000 kg Handelsware entstehen.

Die Mutterlaugen sind nur ganz schwach bläulichgrün und enthalten fast allen Schwefel als Natriumthiosulfat, welches leicht durch Konzentration und Entfärben mit etwas Hydrosulfit rein krystallisiert erhalten wird. Wenn man die Oxydation weniger rasch ausführt, dann entstehen etwas grünstichigere Töne (Schwefelschwarz TV), welche auch auf anderm Wege erhalten werden, z. B. 170 kg Dinitrochlorbenzol, 195 kg Natronlauge 30%ig, 120 kg Schwefel, 160 kg Schwefelnatrium 60%ig. Die Arbeitsmethode ist genau wie beim Schwefelschwarz T angegeben. Die Farbstoffe, welche langsam ausgefällt werden, sind meist schlechter filtrierbar als solche, bei denen die Oxydation möglichst beschleunigt wird, weshalb man einen sehr wirksamen Luftkompressor zur Verfügung haben muß.

Bei der Schmelze mit Na_2S_2 entstehen rötliche Töne, mit Na_2S_4 „normale" Schwarz, während Na_2S_5 grünliche, sehr gut ausziehende Schwefelschwarz ergibt. Durch Zusatz von Pikrinsäure kann man ferner weitere Änderungen (rötlich) erzielen.

Das Schwefelschwarz 2 B wird aus einem Gemische von Dinitrophenol und Dinitrooxydiphenylamin erhalten, wobei je nach Konzentration und Menge des Polysulfides etwas verschiedene Schwarz erhalten werden, deren Beschreibung kein Interesse bietet.

[1]) D.R.P. 218517 IX. 472, Noir Autogène ist z. B. das aus Amidophenolen erzeugte Vidalschwarz.

[2]) D.R.P. 140610, VI. 1320ff.; VII. 492ff., zahlreiche Patente. — Siehe auch Immedialdunkelbraun, D.R.P. 112484, VI. 695.

[3]) D.R.P. 98437, 116354, 117921, 127312, 127835, 208377, 218517, V. 459, VI. 738. 745, IX. 470.

[4]) Trockenes Dinitrophenolnatrium ist explosiv!

Der angegebene Ansatz ist nur ein Beispiel vieler Möglichkeiten, und die Mengen, welche angesetzt werden, können bedeutend gesteigert werden. Es sind Ansätze gemacht worden, bei denen bis zu 3 Tonnen Dinitrochlorbenzol verwendet wurden, und die Oxydationsgefäße faßten bis zu 30 Kubikmeter. Die Apparaturen werden ziemlich rasch zerfressen.

Neben der offenen Schmelze wird auch die Druckschmelze angetroffen. Diese wird in Autoklaven vorgenommen, wobei man auch ein sogenanntes Kombinationsverfahren anwendet. Man kann z. B. das Dinitrophenol und das Polysulfid in das Druckgefäß eintragen, dieses verschließen und dann rasch anheizen. Besonders in den Vereinigten Staaten von Nordamerika wurde diese Methode gewählt, weil dadurch die Reaktionsdauer bis auf ein Viertel abgekürzt werden kann. Dagegen leiden die Autoklaven sehr stark und die Operation ist entschieden gefährlich, indem der Druck plötzlich bedeutend steigen kann. So explodierte in Buffalo (N.Y. im Jahre 1919) ein Autoklav von 4000 Liter Inhalt, wobei das ganze Dach des Fabrikationslokales abgedeckt wurde. Dagegen kann man diese Druckreaktion vorteilhaft so vornehmen, daß man, wie bei Schwefelschwarz T bemerkt, zuerst die Reaktion exotherm im offenen Gefäße beginnt und darauf nach ungefähr 4 Stunden die Schmelze unter Druck bis gegen 150° steigert. Derartige Abänderungen finden sich z. B. in dem D.R.P. 208377 (IX. 470) *Reinhardt* und *Hoerlein* (*Weiler ter Meer*) 1905 beschrieben und sind wegen der Ersparnis an Arbeit und Kohle interessant. (Auronalschwarz N).

Das Schwefelschwarz T ist bei weitem der wichtigste Schwefelfarbstoff und wird in sehr bedeutenden Mengen, bis zu 10000 Tonnen im Jahre, erzeugt. Die Färbungen sind lichtecht und waschecht, aber nicht chlorecht und werden beim Waschen und Tragen mit der Zeit sehr unansehnlich. Ferner kann das Schwefelschwarz, wie alle andern Schwefelfarben, nicht zum Färben von Futterstoffen oder gar Nähfaden verwendet werden, weil die vegetabilischen Fasern sehr rasch karbonisiert werden, wenn das Gewebe nicht regelmäßig gewaschen wird.

Über die Konstitution der Schwefelschwarz sind wir nicht im klaren, obschon viel darüber gearbeitet wurde.

Man weiß nur, daß bei der Reaktion Ammoniak austritt und u. a. ein Körper von der Formel $C_{24}H_{16}N_6S_7O_8$ entsteht[1]. Auch ein Körper mit 8 statt 7 Atomen Schwefel ist erhalten worden, ohne daß die Konstitution erkennbar wäre.

Weitere Angaben über die vermutliche Konstitution der Schwefelschwarz findet man in *Georgievics*, V. Auflage, S. 448 ff., wo angenommen wird, daß Verbindungen vorliegen, welche analog dem Anilinschwarz zusammengesetzt seien. Da die Konstitution des Anilinschwarz aber auch nicht mit Sicherheit bekannt ist, ist es müßig, darüber zu diskutieren.

Dr. *Otto Lange* hat es unternommen, die Patente über Schwefelfarbstoffe zu sichten und ähnlich, wie *Friedländer* es für alle Farbstoffklassen getan hat, darzustellen: Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung (neueste Auflage 1925 bei Otto Spamer, Leipzig). Es sind darin keine Mitteilungen aus der Fabrikationspraxis enthalten.

[1]) *Vetter*: Dissertation 1910, Calw, *Oelschläger*sche Druckerei.

Zusammenstellung der wichtigeren in Kapitel XI, XII und XIII erwähnten D.R.P.

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Capriblau C	62367	III. 382 (L)
Alizaringrün B	82740	IV. 502 (Dahl)
Nitrosoblau MR oder Resorcinblau	103921	V. 332 (Ullrich)
	108779	V. 334 „
Capriblau GON resp. V	62367	III. 382 (Bender) (L)
„ GON „ V	63238	III. 383 „
„ GON „ V	71250	III. 386 „
Cresylblau 2 RN	74918	III. 390 ff. „
„ 2 RN	75918	IV. 392 „
„ 2 RN	75243	III. 392 „
„ 2 RN	75234	III. 392 „
Irisblau	14622	I. 563 (Welski & Benedikt)
Gallocyanin, Solidviolett usw.	19580	I. 269 (Köchlin)
Gallaminblau R	48996	II. 169 (Geigy)
Gallaminblau = Modernviolett	108550	V. 338 (de la Harpe, Vaucher)
Cölestinblau	76937	IV. 485 (Bierer)
Gallocyanine	104625	V. 335 (de la Harpe)
Gallaminblau	50998	II. 169 (J. Möller)
Gallanilviolett	50998	II. 169
Delphinblau	55942	II. 172
Gallazine	77452	IV. 495 ff.
„	79839	IV. 499
Cölestinblau	77452	IV. 495 ff.
„	76937	IV. 485 (D.H.)
Phenocyanin VS	77452	IV. 499 (de la Harpe)
„ VS	84775	IV. 499 „
Ultracyanin B und R	17165	IX. 255
Anthracyanine DH	189940	IX. 234 (Lorétan)
„ DH	189941	IX. 235
Indalizarine	104625	V. 335 (de la Harpe)
„	105736	V. 337 „
Gallogrün	167805	VIII. 501 (Oswald, de la Harpe,
Modernblau	171459	VIII. 504 Lorétan)
Neublau, Echtblau, Metaminblau B, usw.	56722	III. 374
„ „ „	61662	III. 375
Neumethylenblau GG	54658	III. 373 (C.)
Nilblau A	45268	II. 173 (Reissig)
„ A	49844	II. 177 „
„ A	74391	III. 381 „
Muskarin	versagt	(Annaheim)
Alizaringrün G	82097	IV. 500 ff. (Elsässer, W.D.& Co.)
„ G	82740	IV. 500 ff. „
„ B	82740	IV. 502 „
Echtschwarz	50612	II. 184 (Bender)

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Lauthsche Violett und Methylenblau	24125	I. 249 ff. [Caro (BASF)]
" " " "	38573	I. 254 "
" " " "	39757	I. 257 "
" " " "	45839	II. 144 "
" " " "	46805	II. 153 "
" " " "	47374	II. 149 "
Brillantalizarinblau	109273	V. 347 (S.)
Ringschluß zum Thiazin	103574	V. 345 ff. (Böniger)
" " "	105566	V. 345 ff. "
" " "	109273	V. 345 ff. "
Uraniablau	90275	IV. 467 (Dahl)
3.6-Diamidoakridin	230412	X. 286 (Casella, W. Schöpfe)
"	347819	XIV. 799
Trypaflavin	243085	X. 1314 (Cassella)
Akridinorange	131289	VI. 485 (L.)
"	118439	VI. 470 "
"	79703	IV. 1044 (Liba)
"	144092	VII. 323 (L.)
Akridingelb G	52324	II. 109 (Leonhard)
Tetramethyl-Akridingelb	59179	III. 290 (Bender)
Patentphosphin, Brillantphosphin	79703	VI. 1084 (Ciba)
" "	131289	VI. 485 (L.)
Leukokörper v. Akridinfarben	131365	VI. 487 "
" " "	132116	
Lebhafte gelbe basische Farbstoffe	136729	VII. 319 "
Benzoflavin	43714	II. 104 ff. (Rudolph)
"	43720	II. 104 ff. "
"	45294	II. 104 ff. "
"	45298	II. 104 ff. "
"	43714	II. 104 ff. "
Akridinorange R	68908	III. 293 (Bender, Leonhard)
Rheonin	82989	IV. 173 (Müller)
Aurophosphine	142453	VII. 325 (By.)
Brillantphosphine	79703	IV. 1044
"	141297	VII. 318
Akridine	126444	VI. 419 (Winter)
Immedialschwarz aus p'-Oxy-p-o-Dinitro-Diphenylamin	103861	V. 423
"	131758	VI. 812
"	134176	VI. 815
Zwischenkörper der Schwefelfarben	140964	VII. 522
" " "	134947	VI. 636
Immedialgelb G, R usw.	139430	VII. 533 (Cassella)
Zusätze bei Schwefelschmelzen	145763	VII. 541 ff., ferner VIII. 802 ff. (Geigy)
Kryogenbraun	88236	IV. 350 ff. (Bohn)
"	92472	IV. 350 ff. "
"	92471	IV. 350 ff. "
"	103987	V. 453
Schwefelschwarz	112484	VI. 695

Bezeichnung	D.R.P.	Frdl. S.
Immedialschwarz FF	112484	VI. 695
Thiophorbronze	220064	X. 300 (Ris)
Immedialindone	199963	IX. 463 (Herz)
Thiophorindigo CJ	132212	VI. 676
„ CJ	179839	VIII. 769
Hydronblau	218371	X. 301 ff.
„	221215	X. 301 ff.
„	222640	X. 301 ff.
„	224590	X. 301 ff.
„	224591	X. 301 ff.
„	238857	X. 301 ff.
Thionblau	139099	VII. 501 (Bonnato)
Katigenbrillantgrün 3 G	162156	VIII. 767
Sogen. „korinth-farbige" Töne	168516	VIII. 775 (Böniger)
„ „ „	179961	VIII. 779 (M.)
„ „ „	177493	VIII. 777 (M.)
Schwefelung von Phenosafranin	168516	VIII. 775
„ „ „	179961	VIII. 779
Geschwefelte Safranine	177709	VIII. 785 ff.
„ „	181125	VIII. 788 ff.
„ „	174331	VIII. 788 ff.
„ „	187868	VIII. 793
Schwefelfarbstoffe	161462	VIII. 798 (Ciba)
Vidalsche Schwarz	85330	IV. 1049 ff.
Polysulfidschmelze	90369	IV. 1051
Noir Autogène	218517	IX. 472
Auronalschwarz	140610	VI. 1320 ff., VII. 492 ff.
Immedialdunkelbraun	112484	VI. 695
Schwefelschwarz	98437	VI. 738
„	116354	VI. 745
„	117921	VI. 738
„	127312	VI. 743
„	127835	VI. 738
„	208377	IX. 470
„	208517	IX. 472
„	208377	IX. 470 (Reinhardt u. Hoerlein)
Immedialschwarz FF	103861	V. 423

Fünfzehntes und sechzehntes Kapitel.

Pyridin- und Chinolinfarbstoffe.

Farbstoffe, welche einen oder mehrere Pyridin- oder Chinolinringe enthalten, sind wohlbekannt, und verschiedene derartige Verbindungen findet man bei den Alizarinfarbstoffen erwähnt (Alizarinblau und -grün, Alizarinrubinol und Algolrot u. a. m.). Hier sollen jene Produkte behandelt werden, welche nicht in die Gruppe des Anthracens gehören und die unmittelbar aus Pyridin- und Chinolinbasen erhalten werden. Die Beschreibung dieser Gruppe bietet großes wissenschaftliches und technisches Interesse, weil die Verhältnisse sehr verwickelt sind und diese Farbstoffe zu den kostbarsten Vertretern der organischen Technologie gehören. Die Behandlung dieses Gebietes wurde mir durch das ausgezeichnete Werk von *J. T. Hewitt*[1]) sehr erleichtert, weil dort zum ersten Male alle wichtigen Daten sorgfältig zusammengestellt und kommentiert wurden. Ich benütze daher jene Mitteilungen, soweit es der Rahmen des vorliegenden Werkes gestattet. Für das eingehende Studium sei aber *Hewitts* Buch warm empfohlen, sowie die *Friedländer*sche Sammlung, welche in den Bänden I, VII. VIII, IX und XI die meisten Veröffentlichungen dieses Gebietes erwähnt.

Geschichtliches zu den Pyridin- und Chinolinfarbstoffen.

Fast gleichzeitig mit der Entdeckung des Pyridins und Chinolins durch *Cahours*[2]), *Anderson*[3]) und *Gerhardt*[4]) beobachteten verschiedene Chemiker, daß unter bestimmten Bedingungen aus dem Chinolin lebhafte, wenn auch sehr lichtunechte Farbstoffe erhältlich waren. Später zeigte es sich, daß auch das Pyridin und seine Homologen befähigt sind Farbstoffe zu liefern, welche allerdings bis heute keine technische Bedeutung erlangt haben (siehe weiter unten). *Williams*[5]) war es, welcher aus rohem Chinolin. erhalten aus Cinchonin durch Destillation, zuerst rote, violette und blaue Farbstoffe erhielt, die nach einem Verfahren fabriziert wurden, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit den neuen Methoden hat, die später zur Gewinnung der wichtigen Cyanine führten. *Williams* erhitzte Chinolin mit Amyljodid und behandelte darauf die quaternäre Ammoniumbase im offenen Gefäß, also unter Zutritt von Sauerstoff, mit überschüssigem Ammoniak. Die so erhaltenen Farbstoffe wurden unter dem Namen Cyanine auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1861 gezeigt und

[1]) *Hewitt, J. T.*: (Monographs on Industrial Chemistry) Dyestuffs derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene. *Longmanns Green & Co.*, 39, Paternoster Row, London E. C. 4 (1922).

[2]) *Cahours*: Ann. Chim. Phys. 38, III. 76 (1853).

[3]) *Anderson*: Ann. 84, 345 (1861). [4]) *Gerhardt*: Ann. 42, 310 (1842).

[5]) *Williams*. *Greville*: Transaction of the Royal Society of Edinburgh 21, 309, 377 (1856. 1857).

von *Menier* (Paris) in den Handel gebracht. *A. W. Hofmann*[1]) untersuchte die Produkte und zeigte, daß das Lepidin, welches in dem Chinolin enthalten ist, die Farbstoffbildung verursacht, und machte auch einen erfolglosen Versuch, die Konstitution oder wenigstens die empirische Zusammensetzung festzustellen. Die schwierige Aufgabe, die Konstitution und den Bildungsmechanismus einwandfrei aufzuklären, gelang erst viel später durch verschiedene Forscher, von denen hier vorläufig nur *Spalteholz*, *Hoogewerf* und *van Dorp* genannt seien. Durch den Krieg von den Bezugsquellen dieser Farbstoffe abgeschnitten, unternahmen dann eine Anzahl hervorragender alliierter Chemiker die Aufgabe, die Zusammensetzung der in vielen Patenten erwähnten Chinolinfarbstoffe aufzuklären und sie, wenn möglich, nachzumachen, eine Aufgabe, welche in erster Linie durch *William Jackson Pope*, *Mills* und *Wishart* gelöst wurde. Durch diese Untersuchungen wurden zum ersten Male die Chinolinfarbstoffe in ihrer Zusammensetzung allgemeiner bekannt und die verwickelten Isomerieverhältnisse klargelegt. Mit einer einzigen Ausnahme, dem Chinolingelb oder Chinophthalon, haben die Farbstoffe des Pyridins und Chinolins keinerlei Bedeutung für die Textilchemie. Dagegen sind sie unentbehrlich zur Fabrikation farbenempfindlicher photographischer Emulsionen, weil eine Anzahl der Chinolinderivate die bemerkenswerte Eigenschaft haben, die Empfindlichkeit der Halogen-Silberemulsion bis weit in den roten Teil des Spektrums zu steigern, so daß es gelingt, Schichten zu erzeugen, die ebenso empfindlich für Rot und Dunkelrot sind, wie für Violett, Hellgelb und Hellgrün. In gewissen Fällen gelingt es sogar, die Rotempfindlichkeit über die Violettempfindlichkeit hinaus zu steigern, was unter Umständen erwünscht ist (siehe weiter hinten unter den Cyaninen). Das Hauptverdienst auf diesem Gebiete muß jedoch *Vogel* zugeschrieben werden, welcher schon im Jahre 1873 die grundlegende Beobachtung machte, daß Silberchloridemulsionen durch Gelbfärbung im Gelb und Grün und nicht mehr im Violett die größte Lichtempfindlichkeit aufweisen[2]), und etwas später konnte *Vogel* die Mitteilung machen, daß die *William*schen Cyanine die Lichtempfindlichkeit noch weiter nach Rot verschieben[3]). Fast gleichzeitig beobachtete *J. Waterhouse* (*Hewitt*, S. 74), daß Eosine die Grün- und Gelbempfindlichkeit bedeutend steigern, und Halogenderivate des Eosins, nämlich Rose Bengale und Erythrosin (s. d.), werden für diesen Zweck noch heute verwendet. Eine Eosin-orthochromatische Platte wurde schon 1884 unter dem Namen Edwards Isochromatic Plate in den Handel gebracht, verschwand aber bald wieder, weil das Eosin die Eigenschaft hat, die Platte in kurzer Zeit zu verschleiern. Auch das Cyanin und seine Homologen haben diese unerwünschte Eigenschaft und wurden daher durch die Isocyanine rasch vollständig verdrängt. Die Einführung der Isocyanine ist *A. Miethe*[4]) zu verdanken,

[1]) *Hofmann A. W.*: Lit. siehe *Hewitt*, S. 70. [2]) Ber. 6. 1302 (1873).
[3]) Ber. 8. 95 und 1635 (1875). [4]) Chem. Ind. **26** (3). 54 (1903). und Ber. **37**, 2012 (1904).

welcher zeigen konnte, daß die Homologen der Cyanine nicht nur bedeutend wirksamer sind, sondern auch eine gleichmäßige Farbenempfindlichkeit von Violett bis Orange bewirken, ohne Schleier zu veranlassen. Durch genaue Untersuchungen, besonders in den deutschen Fabriken photographischer Platten, wurden dann die günstigsten Farbstoffe im Laufe der Jahre ermittelt, mit dem Erfolge, daß gegenwärtig in bezug auf Haltbarkeit die deutschen Produkte an erster Stelle stehen, wennschon auch andere Firmen (*Lumière*, *Eastman*, *Illford*) befriedigendes Material liefern.

Die Farbstoffe dieser Klasse sind die teuersten der ganzen Farbenchemie. Schon 1912 bezahlte man für Pinaverdol u. a. reine Sensibilisatoren ca. 25 Fr. für 1 g, und heute bieten amerikanische Fabriken das Gramm für 10 bis 17 Dollar an. Ob sich derartige Preise dauernd halten können, möchte ich bezweifeln.

Die Farbstoffe der Pyridin- und Chinolingruppe leiten sich von den beiden Grundsubstanzen Pyridin und Chinolin ab. Es sind entweder Verbindungen, die sich aus dem unsubstituierten Ringsystem herstellen lassen, oder dann sind es Homologe, in erster Linie Methylderivate, Dimethyl- und poly-Methylabkömmlinge. Auch Äthylprodukte sind bekannt und werden verwendet. Die Arbeit *Hewitts* gibt eine interessante Übersicht über dieses Gebiet, und es muß darauf verwiesen werden, weil es hier nicht möglich ist, alle Literaturstellen und Arbeiten aufzuführen. Immerhin ist es nötig, einige Reaktionen etwas genauer zu beschreiben, die für den Farbenchemiker von technischer Bedeutung sind. Obschon sowohl das Pyridin als auch das Chinolin und die Homologen in gewisser Beziehung außerordentlich festgefügte Ringgebilde darstellen, sind dennoch verschiedene Reaktionen bekannt, bei denen der Ring entweder gesprengt und in eine offene 6 atomige Kette verwandelt wird, oder dann treten an die Stelle von Atomen, welche benzolähnlich gebunden sind, solche, die aliphatischen Charakter haben. Mit andern Worten, Pyridin und Chinolin neigen leichter zu tiefgehenden strukturellen Veränderungen als Benzol, Naphthalin oder Anthrachinon.

Pyridinfarbstoffe.

Die Grundsubstanzen der Pyridinfarbstoffe sind das Pyridin und seine Homologen, sowie das Pyridon und seine Substitutionsprodukte.

Die Bildungsweise des Pyridonringes haben wir bei dem Alizarinrubinol und dem Algolrot B. kennengelernt, während die Bildung des Pyridins und seiner Abkömmlinge uns hier nicht beschäftigen soll, weil das zu weit führen würde. *Hewitt* hat in seiner wiederholt erwähnten Arbeit das Wichtigste dieses Gebietes dargestellt, und es genügt, die Formeln anzuführen.

I. Pyridin[1]: N

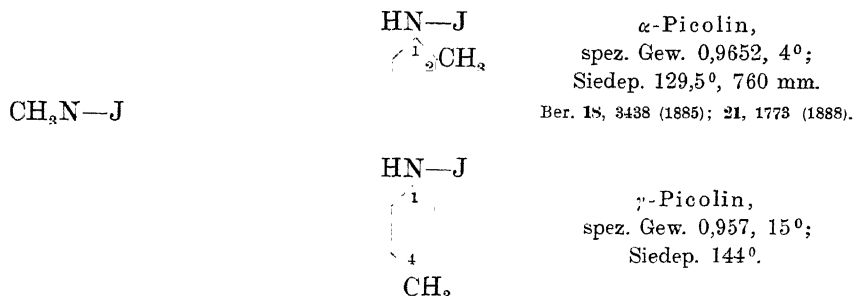
Spez. Gew. 1,0033, 4° und 0,98305 bei 15°.
Mischbar mit Wasser. Siedep. 115 bis 116°[2].

Pyridin wird technisch ausschließlich aus dem Leichtöl der Teerdestillation gewonnen[3].

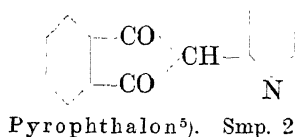
Auch die Methylpyridine, das 2-Methylpyridin und das 4-Methylpyridin (die Stellung des Stickstoffatoms als 1-Stellung angenommen) finden sich im Steinkohlenteer und besonders im Knochenöl und können daraus durch Destillation rein gewonnen werden. Es gelingt aber auch, aus dem Pyridin die beiden Methylpyridine zu erhalten, wenn man das Jodmethylat auf 290° erhitzt, wobei Umlagerung des Ammoniumsalzes in das Kernmethyl-Jodwasserstoffsalz eintritt:

$CH_3N—J$

HN—J, 1, 2 CH_3 — α-Picolin, spez. Gew. 0,9652, 4°; Siedep. 129,5°, 760 mm. Ber. 18, 3438 (1885); 21, 1773 (1888).

HN—J, 1, 4 CH_3 — γ-Picolin, spez. Gew. 0,957, 15°; Siedep. 144°.

Pyrophthalon.

Durch Kondensation des α-Picolins (2-Methylpyridins) und Phthalsäureanhydrid mittels wasserfreiem Chlorzink entsteht das dem Chinolingelb (s. d. weiter unten) entsprechende Pyrophthalon[4]) von der Formel

—CO
CH—
—CO N

Pyrophthalon[5]. Smp. 287°.
Literatur bei *Hewitt* vollständig, siehe besonders *Jacobsen* und *Reimer*. Ber. 39, 2450 (1906).

Es stellt hellgelbe Blättchen dar vom Schmelzpunkt 280 bis 287°. Die Konstitution wurde von *Eibner* und *Löbering* (Lit. s. o.) sicher als die obige, symmetrische, ermittelt (siehe auch unter Chinolingelb).

Die Frage, ob auch das unsymmetrische Pyrophthalon erhalten werden könne, ist trotz eingehendem Studium nicht sicher beantwortet. In einem Falle scheint dieser isomere Körper erhalten worden zu sein, später jedoch

[1]) *Dewar, J.*: Zeitschr. f. Chem. (1871), S. 117. Siehe auch *Hewitt*, S. 1ff. [2]) Siehe auch *Hewitt*, S. 11/12.
[3]) Siehe *Lunge-Köhler* bei Vieweg in Braunschweig, sowie *Spilker* usw. bei Wilhelm Knapp, Halle a. S.
[4]) Siehe auch *v. Huber*: Ber. 36, 1633 (1903). Verbesserte Darstellung mit wenig $ZnCl_2$.
[5]) Ber. 16, 2604 (1883).

gelang es *Eibner* nicht mehr, den Versuch zu wiederholen, so daß die Frage offen bleibt.

Das Pyrophthalon hat ähnliche Eigenschaften wie das Chinophthalon aus Chinaldin (s. d.), es ist noch nicht technisch verwertet worden, weil es jenem gegenüber keine Vorteile erkennen läßt.

Neben diesem Farbstoff sind einige Pyridinfarbstoffe erhalten worden, die sich aus Pyridin gewinnen lassen und bei denen sehr wahrscheinlich der Pyridinring während der Reaktion aufgespalten wurde.

Die Konstitution der Pyridinfarbstoffe, mit Ausnahme des Pyrophthalons, ist nicht mit völliger Sicherheit erkannt, und es muß nach den Arbeiten von *Zinke*[1]) angenommen werden, daß die Reaktionen sehr kompliziert sind. Die meisten Pyridinfarbstoffe wurden dadurch erhalten, daß das Pyridoniumsalz, entstanden aus dem gewöhnlichen Dinitrochlorbenzol, weiteren Umwandlungen unterworfen wurde.

Dieses Ammoniumsalz ist dadurch gekennzeichnet, daß es unter der Einwirkung von Alkalien leicht in einen offenkettigen Aldehyd übergeführt wird[2]):

NO_2

NO_2 Cl NO_2 NaOH NO_2

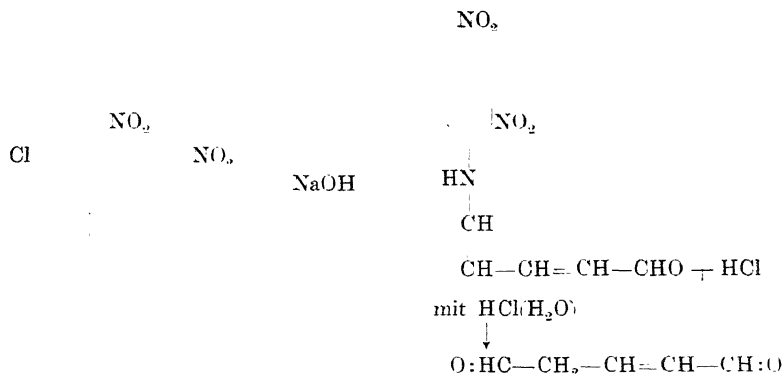
HN

CH

CH—CH=CH—CHO + HCl

mit $HCl(H_2O)$

↓

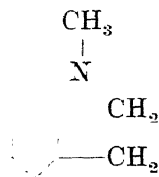
O:HC—CH_2—CH=CH—CH:O

Zahlreiche Ergebnisse deuten darauf hin, daß dieser Aldehyd (resp. Dialdehyd) befähigt ist, in rote Farbstoffe überzugehen, und auch das Pyridoniumsalz kondensiert sich leicht mit den verschiedenartigsten Basen zu starkgefärbten roten Produkten, die an Lebhaftigkeit an die Rhodamine heranreichen. Neben dem Dinitrochlorbenzol sind eine ganze Reihe anderer Halogenide befähigt, die Pyridinringe aufzusprengen. Es seien genannt neben vielen andern (*Hewitt*, S. 22) Phosgen, Bromcyan, Phosphoroxychlorid usw.

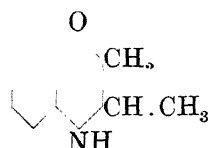
W. König[3]) erhielt durch Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin in Gegenwart verschiedener aromatischer Amine wie Anilin, Monomethylanilin, Sulfanilsäure, Naphthylamin, Benzidin, Amidoazobenzol u. a. m. lebhafte reine Produkte, welche von Goldgelb bis Rot färben. Diese Produkte haben als Textilfarbstoffe keinerlei Bedeutung, scheinen jedoch wegen ihrer Absorptionsbanden unter Umständen als Sensibilisatoren in Betracht zu kommen[4]).

Bedeutend echtere und auch schärfere Banden ergebende Farbstoffe entstehen, wenn man an Stelle der gewöhnlichen aromatischen Amine heterozyklische Amine zur Fabrikation verwendet. Als geeignete Basen

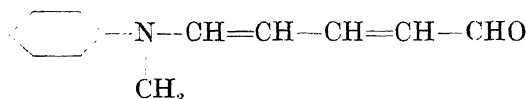
[1]) Z. B. Ann. 330, 361 (1904) und a. a. O. [2]) Ann. 330, 361 (1904).
[3]) D.R.P. 155 782, VII. 330; Journ. prakt. Chem. 69, 105 und Zentralbl. I. 816 (1904).
[4]) *Kieser*: Zeitschr. wiss. Photogr. III. 15 (1905).

werden von *Bayer & Co.* genannt[1]) Dihydro-α-Methylindol[2]) sowie Methylphenylmorpholin.

CH_3
|
N
CH_2
—CH_2

Dihydro-α-Methylindol.
Siedep. 216°, 728 mm.
Jackson: Ber. 14, 883 (1881);
Wenzing: Ann. 239, 246.

O
CH_2
CH.CH_3
NH

Methylphenylmorpholin.
Siedep. 150 bis 152°, 14 mm.
D.R.P. 97242, V. 819 (M.) aus o-Nitrophenolkalium und Chloraceton und darauf folgenden Reduktion.

Es entstehen durch die Einwirkung dieser Basen auf das Pyridiniumchlorid aus Pyridin und Dinitrochlorbenzol oder 1.2.4-Dinitrochlornaphthalin[3]) oder jenes aus Pyridin und Bromcyan nach *König* rote Verbindungen basischen Charakters, welche ungefähr den Farbton des Rhodamin 6 G haben und nach den Angaben des Patentnehmers lichtechter und sogar lebhafter sein sollen (?). Die gleichen Farbstoffe werden erhalten, wenn man die ψ-Basen verwendet, welche *Zinke* (loc. cit.)[4]) erhalten hat:

$$C_6H_5-\underset{CH_3}{\underset{|}{N}}-CH=CH-CH=CH-CHO$$

Derartige Verbindungen sind von den Farbwerken *vorm. Fried. Bayer* unter dem Namen Rosolscharlach und Rosolrot in den Handel gebracht worden, jedoch wurde das Patent schon nach 5 Jahren im Mai 1913 fallen gelassen.

Die Konstitution dieser Farbstoffe ist nicht mit Sicherheit erkannt und die Vermutung, daß in ihnen überhaupt kein intakter Pyridinring mehr enthalten sei (wie z. B. *Friedländer* IX., S. 225 vermutet) kann nicht als unbedingt richtig anerkannt werden, nachdem es sich gezeigt hat, daß die nun zu besprechenden Cyanine und iso-Cyanine zum Schlusse nach zahlreichen offenkettigen Formulierungen dennoch als richtige Chinolinderivate betrachtet werden müssen. Ich halte es für möglich, daß hier Analoge der Cyanine vorliegen.

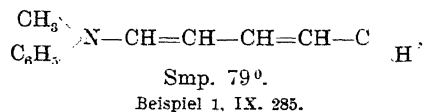
Immerhin deuten Reaktionen auf andern Gebieten darauf hin, daß die Verhältnisse recht verwickelt sein müssen (z. B. die Sprengung des Phenolringes durch energische Chlorierung[5]) unter Bildung eines hypothetischen Oxyaldehydes, der als Chlorderivat erhalten wird[6]).

Auch lassen die Angaben des D.R.P. 218616 (By.) IX. 284 kaum einen andern Schluß als eine offenkettige Konstitution zu, weil dort die von *Zinke*[7]) hergestellten Aldehyde z. B.:

[1]) D.R.P. 218904, IX. 281 (1908).
[2]) *Jackson*: Ber. 14, 883 (1881).
[3]) Ann. 338, 127 (1905).
[4]) D.R.P. 218616 (By.) IX. 284.
[5]) *Hantzsch*: Ber. 22, 1238 (1889).
[6]) *Zincke*: Ann. 339, 193 (1905).
[7]) Ann. 338, 127.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N-CH=CH-CH=CH-C \quad H,$$

Smp. 79°.

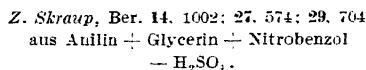
Beispiel 1, IX. 285.

zur Gewinnung dieser Verbindungen vorgeschlagen werden; Kondensation mit Dihydromethylindol oder Phenylmorpholin alkoholischer Essigsäure.

Die Chinolinfarbstoffe.

Die Grundsubstanz der Chinolinfarbstoffe ist das Chinolin und seine Derivate, welche sich zum Teil im Steinkohlenteer vorfinden[1]. Die wissenschaftlichen Bildungsweisen können uns hier nicht beschäftigen und ich verweise auf die zusammenfassende Abhandlung in *Hewitts* Buch auf S. 32 bis 55. Die Substanzen, welche für die Gewinnung von technisch wichtigen Farbstoffen in Frage kommen, sind ziemlich zahlreich, wenngleich einige davon nur in unbedeutenden Mengen Verwendung finden. Es seien folgende genannt:

1. Chinolin:

Z. Skraup, Ber. 14, 1002; 27, 574; 29, 704 aus Anilin + Glycerin + Nitrobenzol + H_2SO_4.

N

Spez. Gew. 1,1081, 0°. Siedep. 238° 760 mm (*Kahlbaum*). Smp. 19,5°.

Die andern wissenschaftlichen Daten siehe *Hewitt*, S. 41. Ebendaselbst Bildungsweisen, S. 32 bis 40.

Die Methylchinoline, welche für die Gewinnung wichtiger Cyanine verwendet werden, haben die Methylgruppen entweder im Pyridinkern oder auch in beiden Kernen. Das am längsten gebrauchte Derivat ist das bekannte Chinaldin, welches das 2-Methylchinolin von der Formel darstellt:

$^{2}CH_3$

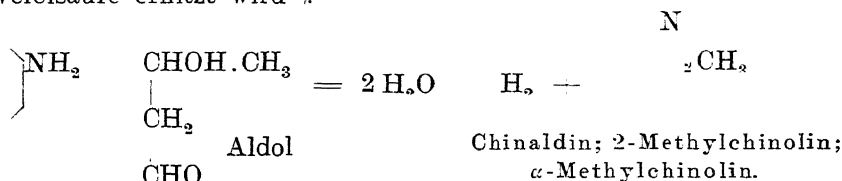
N

D = 1,0815, 0°. Siedep. 277°, 745 mm.

Man gewinnt das Chinaldin nach der alten Methode, die darin besteht, daß Anilin mit Paraldehyd (oder Aldol), Nitrobenzol (als Oxydationsmittel) und Schwefelsäure erhitzt wird[2].

$$NH_2 \quad \begin{matrix} CHOH.CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{matrix} = 2\,H_2O \quad H_2 + \quad N \quad {}_2CH_3$$

Aldol

Chinaldin; 2-Methylchinolin; α-Methylchinolin.

[1]) Ann. 47, 76 (1843) und Ber. 16, 720 (1883).

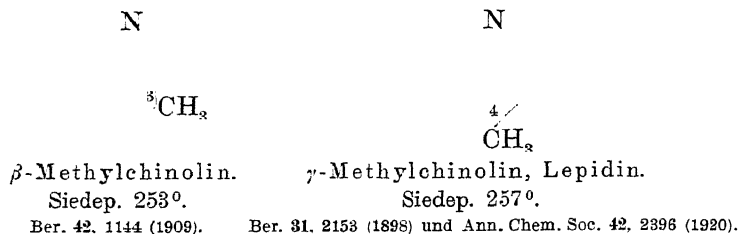
[2]) *Döbner* und *Miller*: Ber. 16. 2465 (1883) und an andern Orten: *Hewitt*. S. 53 ff.

Die andern Monomethylchinoline, wie das β-Methylchinolin und das γ-Methylchinolin (Lepidin) oder 4-Methylchinolin, haben geringere Bedeutung. Das 4-Methylchinolin ist die Stammsubstanz der eigentlichen Cyanine, die jedoch gegenüber den iso-Cyaninen heute zurücktreten.

N N

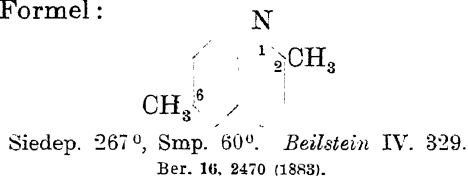
$^3CH_3$ $^4CH_3$

β-Methylchinolin. Siedep. 253°. Ber. 42, 1144 (1909).

γ-Methylchinolin, Lepidin. Siedep. 257°. Ber. 31, 2153 (1898) und Ann. Chem. Soc. 42, 2396 (1920).

Ungleich interessanter sind die Dimethylchinoline, weil sie unter der Voraussetzung bestimmter Konstitution die wichtigsten photographischen Sensibilisatoren ergeben. Die Dimethylchinoline werden leicht erhalten, wenn an Stelle des Anilins zur Synthese des Chinolinderivates ein Methylanilin, d. h. ein Toluidin verwendet wird. Man braucht fast ausschließlich das sogenannte p-Toluchinaldin oder das 2.6-Dimethyl-Chinolin von der Formel:

N

^{1} $^2CH_3$

$CH_3{}^6$

Siedep. 267°, Smp. 60°. *Beilstein* IV. 329.
Ber. 16, 2470 (1883).
Erhalten aus p-Toluidin und p-Aldehyd oder Aldol, genau wie das Chinaldin.

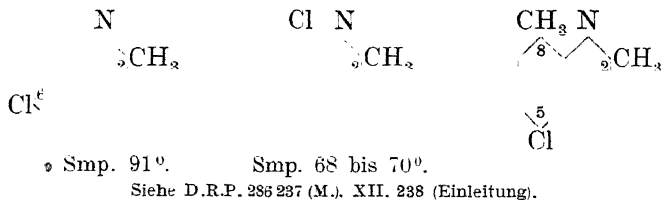
Es sind aber auch zahlreiche andere Derivate des Chinolins verwendet worden, über welche weiter hinten berichtet wird.

Neben den Homologen des Chinolins müssen auch einige andere Abkömmlinge genannt werden, weil sie zur Gewinnung von verbesserten Chinolingelbfarbstoffen verwendet wurden. Es ist dies in erster Linie das 6- und 8-Chlorchinaldin und die verschiedenen Chlormethylchinaldine, welche z. B. in in dem D.R.P. 204255, IX. 280 (By.) und D.R.P. 286237 (M.), XII. 238 genannt werden.

N Cl N CH_3 N

$^2CH_3$ $^2CH_3$ ^{8} $^2CH_3$

Cl^6 ^{5} Cl

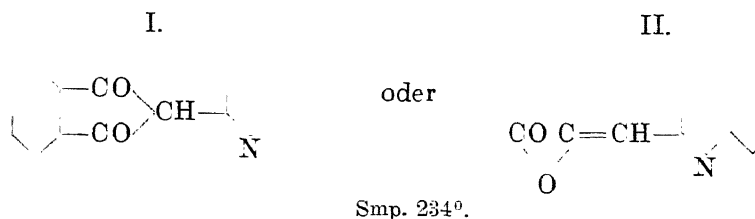
Smp. 91°. Smp. 68 bis 70°.
Siehe D.R.P. 286237 (M.), XII. 238 (Einleitung).

Chinophthalone oder Chinolingelb.

Traub[1]) erhielt im Jahre 1883 durch Kondensation von unreinem Chinolin (aus Cinchonin) mit Phthalsäureanhydrid ein Kondensationsprodukt, dessen Konstitution längere Zeit umstritten war. Aus den Arbeiten von

[1]) Ber. 16, 298 (1883).

Jacobsen und *Reimer*[1]), in denen gezeigt wurde, daß reines Chinolin, welches z. B. nach der Methode von *Skraup* fabriziert wurde, kein Kondensationsprodukt ergibt, konnte geschlossen werden, daß sich das im unreinen Chinolin befindliche Chinaldin mit dem Säureanhydrid kondensiere. Die möglichen Formeln waren die beiden untenstehenden:

I. —CO—CH—...N (—CO—) oder II. CO C=CH—...N (O)

Smp. 234°.

Eingehende Studien, an denen sich *Eibner*, *Gabriel*, *Jacobsen*, *Merkel* und *Nathanson*[2]) beteiligten (Literatur bei *Hewitt*, S. 55 ff.) zeigten, daß man die symmetrische Konstitution als die wahrscheinlichere annehmen muß, aber vollständig sicher ist diese Frage meiner Meinung nach noch nicht aufgeklärt.

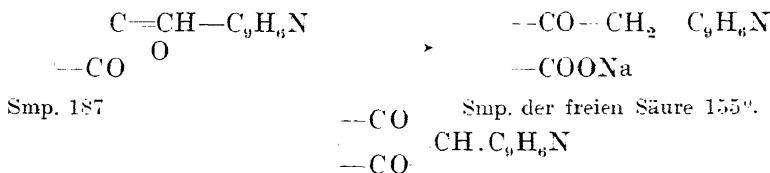
Immerhin ist die Formel I heute als die wahrscheinlichere anzunehmen, besonders weil es gelingt, das iso-Chinophthalon über das Natriumsalz in das bekannte Chinophthalon zu verwandeln:

$C{=}CH.C_9H_6N$ / $>O$ / $-CO$ → $-CO$ / $>CH-C_9H_6N$ / $-CO$

Diese Reaktion kann auch über die Chinolyl-acetophenon-o-carbonsäure bewirkt werden, wobei diese sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das Chinophthalon verwandelt:

$C{=}CH-C_9H_6N$ / O / $-CO$ → $-CO-CH_2\ C_9H_6N$ / $-COONa$

Smp. 187 Smp. der freien Säure 155°.

$-CO$ / $CH.C_9H_6N$ / $-CO$

iso-Chinophthalon aus Chinaldin und Phthalsäureanhydrid bei niedriger Temperatur.
Eibner und *Hofmann*: Ber. 37, 3011 (1904) und D.R.P. 158761, VIII. 529.

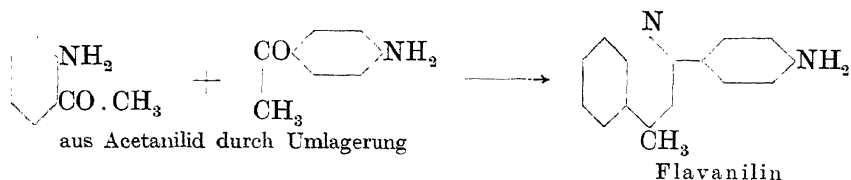
Das Chinophthalon, meist als Chinolingelb-Base bezeichnet, ist in Alkohol löslich und zeichnet sich durch außerordentliche Reinheit des Farbtones aus. Durch gelinde Behandlung der Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht die Sulfosäure, welche nach bekannten Methoden gewonnen wird (siehe z. B. unter Anilinblau, S. 264). Das Chinolingelb ist farbschwach, jedoch ziemlich lichtecht und wird daher in geringen Mengen

[1]) Ber. 16, 2603 (1883).
[2]) Ber. 37, 3023 (1904); 37, 3006 (1904); 39, 2450 (1906); Ann. 315, 345 (1901) usw.

zum Färben von Seide und Wolle zur Herstellung reinster Gelbtöne verwendet[1]. Lichtechter ist das Chlor-Chinophthalon aus dem 6- oder besser 8-Chlorchinaldin (s. S. 414). Die Kondensation der Chinolinbasen mit dem Phthalsäureanhydrid erfolgt im Emaillekessel mit Ölbad unter Mitwirkung von pulverisiertem, entwässertem Chlorzink[2]). Man verwendete das Chinolingelb früher sehr viel in Mischung mit reinem Blau (Patentblau z. B.) zur Erzeugung reinster Grün und Gelbgrün, aber die bedeutend lichtechteren Pyrazolonfarben (Xylengelb, Erioflavin R usw.) haben den Farbstoff stark zurückgedrängt. Man färbt heute z. B. Billardtuch vorteilhafter mit Mischungen von Alizarinastrol und Xylengelb, wobei fast ebenso reine und hervorragend lichtechte Grün erhalten werden.

Hier kann auch das von *Höchst* entdeckte Flavanilin Erwähnung finden, welches ebenfalls ein Chinolinderivat zu sein scheint, obgleich seine angenommene Konstitution sich kaum mit seiner Farbigkeit in Einklang bringen läßt:

NH_2 / $CO.CH_3$ + $CO\langle\ \rangle NH_2$ / CH_3 ⟶ N, $\langle\ \rangle NH_2$, CH_3

aus Acetanilid durch Umlagerung

Flavanilin

Man erhält das Flavanilin, welches übrigens wegen seiner schlechten Echtheiten aus dem Handel verschwunden ist, durch Erhitzen von Azetanilid (auch Amidoacetophenon) mit Chlorzink auf 230—250° in Gegenwart von Anilinsalz[3]).

Einige andere Patente wurden um die gleiche Zeit für ähnliche Verbindungen genommen, die jedoch kein besonderes Interesse beanspruchen und nicht besprochen werden sollen. Dagegen muß das Chinolinrot wenigstens erwähnt werden, welches von der *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation* unter dem D.R.P. 40420 I. 160 beschrieben wurde. Dieser Farbstoff, der schon von *E. Jacobsen*[4]) beobachtet wurde, entsteht, wenn man ein Gemisch von technischem Teerchinolin mit Benzotrichlorid und Chlorzink erhitzt. Damals erkannte man noch nicht, daß es wesentlich ist, Methylderivate der Stickstoffbasen zu verwenden und die Patente wurden schon 1885 fallen gelassen. In dem Patente der *Agfa* wird nun vorgeschlagen, daß man ein bestimmtes Gemisch von Chinolinbasen verwenden soll, z. B. 11 Teile Chinaldin und 10 Teile iso-Chinolin[5]).

Es werden nach diesem modifizierten Verfahren ungefähr 10% der theoretischen Menge an Farbstoff erhalten. Die Konstitution wurde von

[1]) Die grünstichigsten Marken enthalten bis zu 5% Naphthalingrün oder Lichtgrün SF gelblich (s. d.).

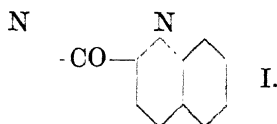
[2]) D.R.P. 23188 (1882), *Jacobsen* I. 161; vgl. D.R.P. 25144, *Jacobsen* I. 162.

[3]) D.R.P. 19766 (M.) I. 164 (1881), erloschen April 1885; vgl. D.R.P. 21682 (M.) I. 164.

[4]) D.R.P. 23967 und 19306 I. 158 ff. (1882).

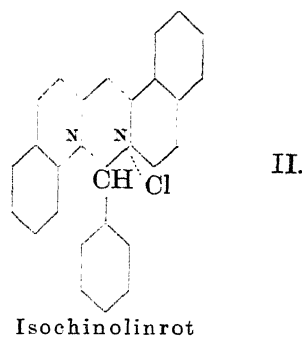
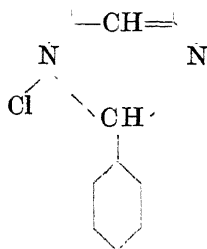
[5]) Siehe die Vorschrift des D.R.P. 40420, loc. cit.

Krantz[1]) studiert und auf Grund des oxydativen Abbaues zu 2.2'-Chinolinketon (I)

N N
-CO— I.

Smp. 230—240°.
Ber. 43, 128 (1910)
Ber. 54, 786 (1921)

folgende Formel vorgeschlagen (II)

Chinolinrot
rote Krystalle mit
metallischem Reflex.

—CH=
N N
Cl CH

N N
CH Cl II.

Isochinolinrot

Chinolinrot, nach *Scheibe* loc. cit. ein Pseudo-isocyanin, wurde von *Vogel* in die Photographie eingeführt, da dieser Farbstoff die wichtige Eigenschaft hat, photographische Bilder zu ermöglichen, welche Helligkeitswerte aufweisen, die der Empfindung des menschlichen Auges entsprechen[2]).

Mit dieser *Vogel*schen Beobachtung beginnt die Zeit der orthochromatischen photographischen Platten und die Bearbeitung des wichtigen Gebietes der Cyanine, iso-Cyanine und Carbocyanine.

Die Cyanine. iso-Cyanine und Carbocyanine.[3])

Die schon im Jahre 1860 von *Williams* (s. S. 407) studierte Reaktion zur Herstellung von Chinolinfarbstoffen aus quaternären Ammoniumsalzen der Chinoline wurde kurze Zeit nach der Entdeckung des Chinolinrot, dessen sensibilisierende Eigenschaften von *Vogel* benutzt wurden, aufs neue untersucht. *Spalteholz*[4]) und *Hoogewerf* mit *van Dorp*[5]) fanden unabhängig voneinander, daß dem Chinolinrot ähnliche Verbindungen erhalten werden, wenn die Additionsprodukte des Chinolins zusammen mit jenen des Chinaldins mit Alkalien behandelt wurden, während die von *Williams* erhaltenen Farbstoffe sich im wesentlichen aus den Alkyljodidverbindungen des Chinolins und Lepidins gebildet hatten. Die längst bekannten Cyanine *Williams* waren schon Ende der 70er Jahre des letzten Jahrhundert zur Sensibilisierung von Collodium-Chlorsilberplatten verwendet worden (siehe auch S. 418), aber diese Cyanine hatten die sehr unangenehme Eigenschaft, die Platten in ganz kurzer Zeit zu verschleiern, so daß man es vorzog, das schon genannte Rose Bengale und das Erythrosin (S. 289 und 290) an deren Stelle zu verwenden. Die Wirksamkeit der Halogen-Eosine er-

[1]) Chem. Weekblad 11, 364 (1904).
[2]) *Vogel, H. W.*: Die Photographie farbiger Gegenstände in den richtigen Tonverhältnissen. Berlin 1885.
[3]) Auch allgemein nach *Fischer* und *König* Chinocyanine genannt (Ber. 55, 3307 1922).
[4]) Ber. 16, 1847 (1883).
[5]) Rec. trav. chim. (1883) II., S. 41, (1884) III., S. 34.

füllte jedoch die Wünsche des Photographen nur in sehr unvollkommener Weise, indem die Farbenempfindlichkeit auf den grünen und gelben Spektralbereich beschränkt war und auch diese Farbstoffe nach einiger Zeit auf die Silberemulsion der Platte einwirkten. *A. Miethe*, welcher auf der Suche nach besseren Sensibilisatoren war, erkannte, daß die den Methylderivaten entsprechenden Äthylderivate, erhalten aus Chinolin und Chinaldin-Äthylverbindungen, bedeutend stärker und sauberer „arbeiteten", und auch die Farbenempfindlichkeit reichte ziemlich gleichmäßig von Ultraviolett nach Orange[1]).

Diese Verbindungen müssen nach unsern heutigen Kenntnissen als iso-Cyanine betrachtet werden (s. u.). Ungleich günstiger wirken dagegen die iso-Cyanine, welche *W. König* kurz darauf entdeckte und die Homologe der von *Spalteholz, Hoogewerf* und *van Dorp* (loc. cit.) schon 1883 gefundenen iso-Cyanine sind.

König fand später, daß noch mehr nach rot sensibilisierende Cyanine erhalten werden, wenn Formaldehyd zum Reaktionsgemisch zugegeben wird, und diese Verbindungen wurden von *Mills* und *Pope*[2]) als Carbocyanine bezeichnet.

Die Aufklärung der Konstitution dieser drei Farbstofftypen wurde in erster Linie von *H. Decker* einerseits (s. weiter hinten) und *Pope* zusammen mit *Mills* andererseits, sowie von *Mills* in Gemeinschaft mit *Evans* und *Hamer* unternommen. Ihre Arbeiten finden sich im Phot. Journ. 60, 183, 256 (1920), sowie in der Transact. of the Chem. Soc. **117**, 579, 1935 und 1550 (1920). Auf Grund dieser Untersuchungen, die hier nicht näher besprochen werden können, stellen die englischen Forscher folgende drei Grundformeln auf:

R—N =CH— NR—X

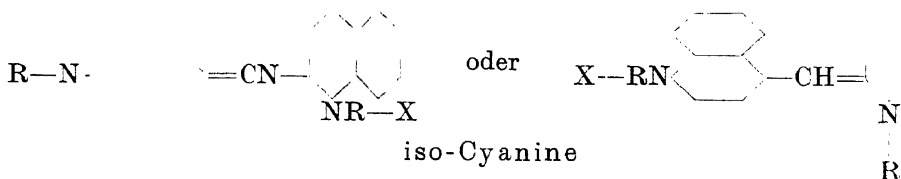
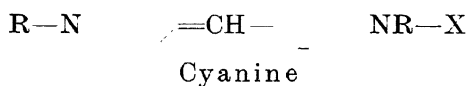
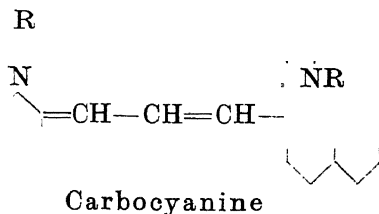
Cyanine

R—N =CN— NR—X oder X—RN —CH= N R

iso-Cyanine

und

R N =CH—CH=CH— NR

Carbocyanine

1) Chem. Ind. **26** (III.). 54 (1903).

2) Phot. Journ. **60**, 184 (1920).

Man erhält alle Cyanine nach einer gleichartigen Reaktion, welche darin besteht, daß man die quaternären Ammoniumbasen der Chinoline mit Alkali in der Wärme behandelt. Es können nicht nur die Additionsprodukte aus Chinolinen und Alkyljodiden verwendet werden, sondern auch die Verbindungen, die aus Dimethylsulfat entstehen, sowie jene aus Toluolsulfoalkylestern[1]).

Die Reaktion, welche bei dieser Behandlung eintritt, ist zuerst von *Decker*[2]) in sehr sorgfältigen Arbeiten studiert und gedeutet worden, und seine Ansichten wurden dann von *Pope* mit seinen Mitarbeitern vollkommen bestätigt. *Decker* fand, daß zuerst durch die Einwirkung des kaustischen Alkalis aus dem Alkylammoniumjodid durch Umlagerung des entstandenen Ammoniumkörpers ein Alkohol gebildet wird, welcher dann leicht zum Keton oxydiert wird. Dieses Keton kondensiert sich darauf mit dem Methyl-Chinolin oder dessen Ammoniumverbindung zum Farbstoff:

I. CH, CH, CH, N, C_2H_5 J — CH, CH, CH, N, C_2H_5 OH

CHOH, CH, CH, $N-C_2H_5$ → CO, CH, CH, $N-C_2H_5$

γ-Chinolon

CH, CH, CHOH, N, C_2H_5 → CH, CH, CO, N, C_2H_5

α-Chinolon

IIa. γ-Chinolon + CH_3, N, C_2H_5 — C_2H_5-N =CH— N C_2H_5

Chinaldin-ammoniumsalz — iso-Cyanin

oder

IIb. α-Chinolon + CH_3— N C_2H_5 — =CH— N C_2H_5, N, C_2H_5

Lepidin-ammoniumsalz

isomeres iso-Cyanin ebenfalls sensibilisierend

[1]) D.R.P. 158078 (By.) VII. 327 (1903); D.R.P. 170048 (By.) VIII. 537 (1903); D.R.P. 170049 (By.) VIII. 539 (1903).

[2]) *Decker*: Ber. 24, 692 (1891), 25, 3326 (1892); *Miethe* und *Bock*: Ber. 37, 2012 (1904); *Decker*: Journ. f. prakt. Chem. 84, II, 235 (1911).

und schließlich

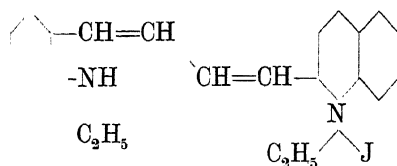
IIc. γ-Chinolon + CH_3 ⟨ ⟩ N⟨ C_2H_5, J ⟶ C_2H_5—N⟨ ⟩=CH—⟨ ⟩N—C_2H_5, J

Lepidin-ammoniumsalz Cyanin

Bei der Darstellung der iso-Cyanine müssen beide Wege, die Umlagerung zum γ-Chinolon wie diejenige zum α-Chinolon angenommen werden, je nach der Synthese. Im allgemeinen ist die γ-Kondensation die bevorzugte, doch tritt auch die α-Kondensation ein, wenn die sterischen Verhältnisse eine γ-Umlagerung verhindern.

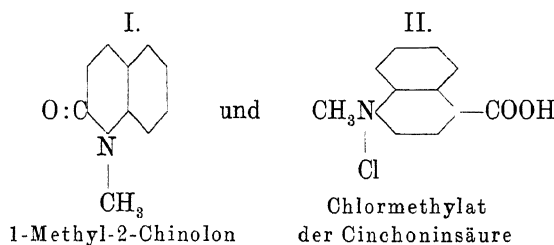
Für die Cyanine kommt nur die γ-Umlagerung in Betracht.

König[1]) glaubte eine andere Konstitution annehmen zu müssen, die sich eng an die offenkettige Formulierung der Pyridinfarbstoffe von *Bayer* (Rosolscharlach usw.) anschloß,

—CH=CH
-NH CH=CH—
C_2H_5 N
C_2H_5 J

welche seinerzeit von *Roser*[2]) vorgeschlagen wurde (s. S. 412). Obschon diese Betrachtungsweise auch von *Gadamer*[3]), sowie von *Kaufmann* und *Strübin*[4]) unterstützt wurde, müssen wir dennoch mit Bestimmtheit annehmen, daß der Chinolinring vollständig intakt vorliege, weil es *Mills* und *Wishart*[5]) gelungen ist, aus dem Dimethyl-iso-Cyanin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat das 1-Methyl-2-Chinolon (I) und das Chlormethylat der Cinchoninsäure zu erhalten (II), eine Tatsache, welche kaum mit einer Konstitution, wie sie *König* befürwortet, übereinstimmt:

I. II.

O:C N CH_3 und CH_3N⟨ ⟩—COOH, Cl

1-Methyl-2-Chinolon — Chlormethylat der Cinchoninsäure

Weitere Literatur bei *Hewitt*, S. 69ff.

Eine weitere Frage betrifft die Stellung der Doppelbindung der CH-Gruppe, sie kann aber nicht mit Sicherheit entschieden werden und hat keine tiefere Bedeutung. Alle weiteren Untersuchungen bestätigen, daß die *Decker-Pope*sche Formulierung richtig ist, wie dies z. B. *E. Q. Adams* und *H. W. Haller*[6]) dadurch zeigen konnten, daß sie aus Chinaldin-Alkyljodid

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **86**, II, 166 (1911).
[2]) Ann. **272**, 221 (1892); **282**, 363 (1894).
[3]) Arch. f. Pharm. **243**, 12 (1905) und **246**, 89 (1908).
[4]) Ber. **44**, 680 (1911).
[5]) Trans. chem. Soc. **117**, 579 (1920).
[6]) Journ. of the Americ. chem. Soc. **42**, 2389 (1920).

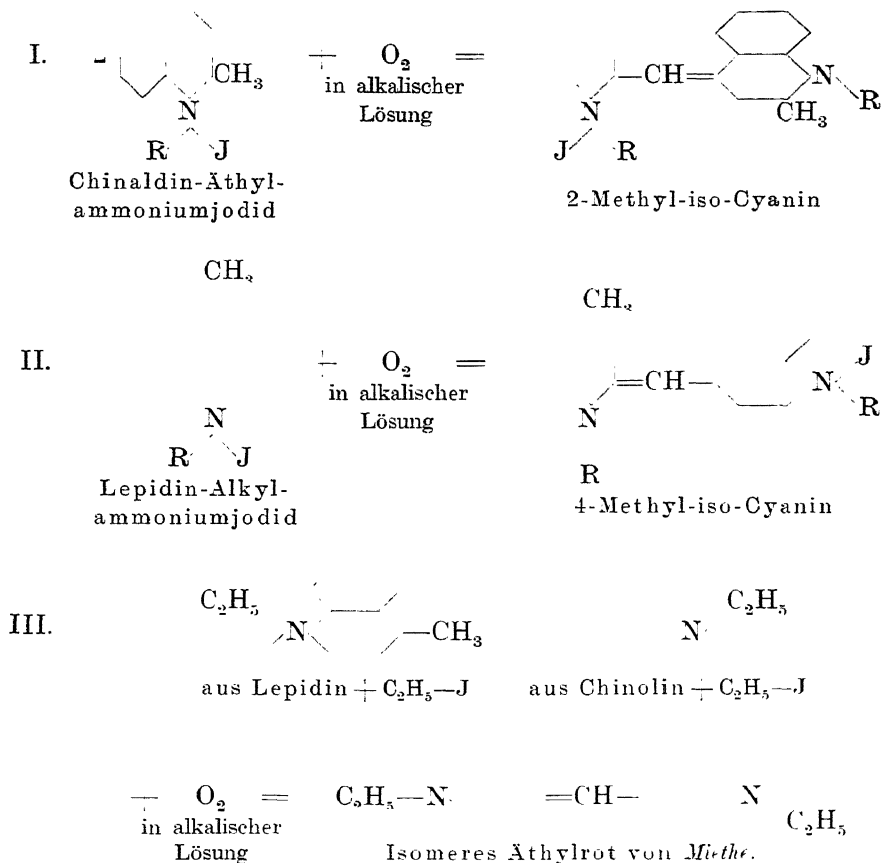
einerseits und Lepidin-Alkyljodid anderseits durch Oxydation in alkalischer Lösung iso-Cyanine erhielten, während aus einem Gemisch von Lepidin-Alkyljodid und Chinolin-Alkyljodid ein richtiges Cyanin entsteht:

I. CH_3 / N / R J — Chinaldin-Äthyl-ammoniumjodid + O_2 = (in alkalischer Lösung) —CH= N R CH_3 / N / J R — 2-Methyl-iso-Cyanin

II. CH_3 / N / R J — Lepidin-Alkyl-ammoniumjodid + O_2 = (in alkalischer Lösung) CH_3 =CH— N J R / N / R — 4-Methyl-iso-Cyanin

III. C_2H_5 N —CH_3 aus Lepidin + C_2H_5—J; N C_2H_5 aus Chinolin + C_2H_5—J

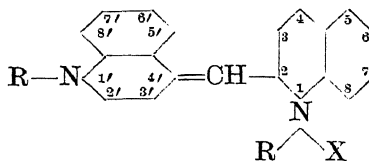
+ O_2 = (in alkalischer Lösung) C_2H_5—N =CH— N C_2H_5

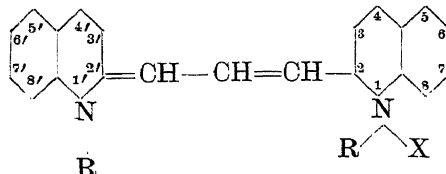
Isomeres Äthylrot von *Miethe*.

Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, daß die iso-Cyanine aus zwei Chinolinkernen zusammengesetzt sind, welche in 2-4'-Stellung verknüpft sind, während die Cyanine bei gleicher Bruttoformel in 4-4'-Stellung verbunden sein müssen. *E. Q. Adams* (loc. cit.) fand ferner, daß die Verbindungen von der Formel I und II bei verschiedener krystallographischer Struktur dennoch fast identische Sensibilisierung hervorrufen, während die Verbindung III, also das Cyanin, sich ganz anders verhält und in bezug auf photographische Wirksamkeit sich wie die bekannten Cyanine.

Auf Grund dieser Arbeiten, die zum Teil in deutschen Farbenfabriken ausgeführt wurden und der Öffentlichkeit nicht zugänglich waren, wurden eine ganze Reihe von Sensibilisatoren hergestellt, die sich auf die Untersuchungen *Königs* stützten.

Die Patente sind zahlreich und es ist nicht möglich, alle zu behandeln. Ich muß also wieder auf das Werk von *Hewitt* verweisen (S. 55—90).

Pope und *Mills* haben für die iso-Cyanine, die uns hier interessieren, nebenstehende Bezeichnung eingeführt:

R—N< (1′ 2′ 3′ 4′ 5′ 6′ 7′ 8′) >=CH—(2 3 4 5 6 7 8 1) N(R)(X)

während sie für die Carbocyanine beistehende Bezifferung vorschlagen:

(1′ 2′ 3′ 4′ 5′ 6′ 7′ 8′) N(R) =CH—CH=CH—(2 3 4 5 6 7 8 1) N(R)(X)

Die Cyanine können natürlich analog bezeichnet werden, aber sie haben kein technisches Interesse.

Die Bedeutung der Cyanine wurde schon in der allgemeinen Einleitung (S. 408) berührt und das große Verdienst *Vogels* hervorgehoben. Der einfachste Vertreter wurde zuerst von *Hoogewerf* und *van Dorp* (loc. cit., S. 417) aus Chinolinmethyljodid und Lepidinmethyljodid durch die Einwirkung von Kalilauge erhalten, er ist das niedrigere Homolog des alten *William*schen (s. S. 407) Cyanins aus Amyljodid und rohem Chinolin. Trotz ungünstiger Eigenschaften (Verschleierung) wurde es vielfach verwendet und neben den Rose bengale und Erythrosinen blieb dieser Farbstoff sozusagen Alleinherrscher auf diesem Gebiete. Erst die unerwartete Entwicklung der Liebhaberphotographie drängte dazu, bessere Sensibilisatoren zu suchen, eine Aufgabe, welche zuerst *W. König* befriedigend gelöst hat. Er fand, daß nicht nur die iso-Cyanine und deren einfachste Methylderivate sich in hervorragender Weise zu diesem Zwecke eignen, sondern er stellte auch andere Isocyanine her, die dann in den deutschen Farbwerken eingehend bearbeitet wurden. Völlige Klarheit in dieses Gebiet haben dann die Arbeiten von *Pope*, *Mills* und anderen englischen Chemikern während des Weltkrieges gebracht, weil es sich als unbedingt nötig erwies, daß die alliierten Fliegertruppen mit orthochromatischen Platten und Films ausgerüstet wurden. Alle iso-Cyanine und Carbocyanine, welche zuerst von England gebraucht wurden, stellte *Pope* mit seinen Mitarbeitern im chemischen Laboratorium in Cambridge her.

Herstellung der iso-Cyanine. Die Darstellungsmethoden der iso-Cyanine sind sich sehr ähnlich und beruhen auf der Einwirkung von Alkali auf die Jodalkylate (Methyl- oder Äthyl-) verschiedener Chinoline. Das erste iso-Cyanin, das Äthylrot, erhalten aus Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung wurde schon von *Spalteholz* im Jahre 1883 entdeckt und von *Miethe* in die photographische Technik eingeführt. Wichtiger ist das Pinaverdol, erhalten aus p-Toluchinaldinmethyljodid und Chinolinmethyljodid nach den Angaben des D.R.P. 167159 (M.) VIII. 531 vom 14. März 1903, Beispiel 2. In diesem Patente wurden eine ganze Reihe von andern Chinolinbasen erwähnt, wie z. B. die m- u. p-Toluchinaldine, die

m- u. p-Toluchinoline und in dem wichtigen Zusatzpatente 167770 (M.) VIII. 533 (1903) die p-Alkyloxy- und die m-Alkyloxychinoline oder -chinaldine, welche mit sich selber, oder mit den verschiedenen beschriebenen, oder schon bekannten Chinolinalkyljodiden zu neuen iso-Cyaninen kondensiert wurden.

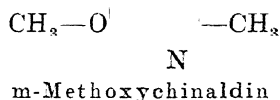
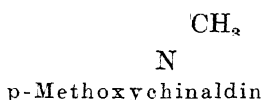
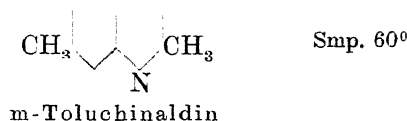
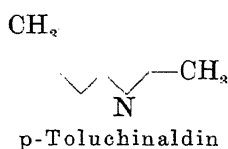
Die Basen, welche in diesen beiden Patenten beschrieben wurden, sind nachfolgend notiert; sie wurden z. T. schon von *Skraup*, *Döbner* und *Miller* hergestellt[1].

Die Herstellung derartiger Chinoline bietet keinerlei Schwierigkeiten, abgesehen von der oft geringen Ausbeute. Man erhitzt meist Paraldehyd zusammen mit dem entsprechenden Amin (p-Toluidin, p-Anisidin u. a. m.) mit Chlorzink oder konzentrierter Salzsäure.

CH_3 —CH_3 N
p-Toluchinaldin

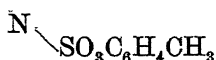
CH_3 CH_3 N Smp. 60°
m-Toluchinaldin

CH_3O CH_3 N
p-Methoxychinaldin

CH_3—O —CH_3 N
m-Methoxychinaldin

Pope hat eine große Reihe von iso-Cyaninen hergestellt und sie werden auszugsweise hier angeführt, soweit sie technisches Interesse bieten. Diese iso-Cyanine haben gegenüber den früher bekannten den Vorteil, daß sie die Emulsion kontinuierlich sensibilisieren und gleichzeitig fast vollkommen haltbare Platten geben.

Folgende Sensibilisatoren wurden auf den Markt gebracht:

Äthylrot oder 1.1′-Diäthylisocyanin; Pinaverdol oder Sensitolgrün = 1.1′.6-Trimethylisocyanin (Pinachrom = 1.1′-Diäthyl-6-Äthoxyisocyanin). Die unter den Namen Homokol, Isokol und Perikol bekannten Sensibilisatoren sind iso-Cyanine, hergestellt aus Brom-Chinolinen und Brom-Chinaldinen, wie sie in dem D.R.P. 170048, VIII. 537 (1903) beschrieben sind. Zum Teil sind diese iso-Cyanine, die von den *Farbwerken vorm. Friedrich Bayer* patentiert wurden, identisch mit Pinaverdol, Orthochrom und Pinachrom. Die Darstellungsweise unterscheidet sich von der Höchster insofern, als hier statt der Jodmethylate die p-Toluol-sulfoäthyl-ester-Additionsverbindungen, z. B.

N $\diagdown SO_3C_6H_4CH_3$

[1]) *Beilstein*: III. Aufl., IV. S. 255—277.

verschiedener Chinoline mit Alkali kondensiert werden. Es zeigt sich, daß mit Vergrößerung der Substituenten die sensibilisierende Wirkung vermindert wird, wobei sich besonders die Abnahme im Grün und Rot bemerkbar macht[1]).

Viele der Sensibilisatoren kommen als leichterlösliche Bromide oder auch Chloride in den Handel.

Neben diesen iso-Cyaninen sind noch verschiedene Verbindungen dieser Klasse bekannt, welche ähnliche Eigenschaften zeigen. Es sei der Farbstoff genannt, welcher von der *A.G.F.A.*[2]) beschrieben wurde, und welcher durch Kondensation von β-Naphthochinolinjodäthyl und Chinolinjodäthylat entsteht. Dieses iso-Cyanin zeichnet sich durch besonders weitgehende Sensibilisierung nach Rot aus, welche bis zur B-Linie des Spektrums geht oder, mit andern Worten, bis zum Rot der Strontiumflamme.

Es muß noch ausdrücklich erwähnt werden (wie das D.R.P. 158349 aussagt), daß sich aus den Jodalkylverbindungen der Naphthochinoline allein, im Gegensatz zu den Chinolinen, keine Farbstoffe bilden, sondern daß es unbedingt nötig ist, neben dem Naphthochinolin ein eigentliches Chinolin einzuführen. Die iso-Chinoline geben überhaupt keine iso-Cyanine, so daß die Reaktion in ihrer Anwendung sehr beschränkt ist.

Als Verbesserungen wurden auch Zusätze zu der Reaktionsmasse empfohlen. Es soll günstig sein, in gewissen Fällen Oxydationsmittel zuzusetzen, und Ferricyankalium und Ammoniumpersulfat wurden genannt[3]).

Die Nuance der iso-Cyanine ist rotviolett bis violett. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mäßig leicht, besser in wässerig-alkoholischer Mischung. Die Farbe der krystallisierten Verbindungen ist grün mit Metallglanz.

Carbocyanine. Die Carbocyanine (Konstitution siehe S. 418) werden erhalten, wenn man bei der Einwirkung von Alkali auf die Jodalkylate von bestimmten Chinolinbasen Formaldehyd zugibt. Wieder waren es *Pope* und *Mills*[4]), welche durch die Darstellung einer großen Reihe von Derivaten dieses Gebiet aufklärten, und ihre Arbeit, in welcher 18 verschiedene Carbocyanine beschrieben werden, gehört zu den bemerkenswertesten Veröffentlichungen auf diesem Gebiete[5]).

Das ausgezeichnete Pinacyanol oder Sensitolrot ist 1.1′-Dimethylcarbocyaninjodid, und das Dicyanin A ist das 1.1′-Diäthyl-4.2′-Dimethyl-6.6′-Diäthoxy-carbocyanin, erhalten aus 2.4-Dimethyl-6-Äthoxy-Chinolin.[6]) Die Patente dieser Gruppe sind sehr zahlreich und können nicht alle behandelt werden. Wichtig ist das D.R.P. 172118 (M.), VIII. 534 (1905). Die genaue Darstellungsweise muß in Beispiel 2 nachgelesen werden. Die Salze sind oft sehr schwer löslich, weshalb man auch die Nitrate oder andere leichter lösliche Salze herstellt.

[1]) *Mills* und *Pope*, l. c., sowie *Sheppard*: Phot. Journ. 48, 311 (1908).
[2]) D.R.P. 158349 (A.), VIII. 539 (1904). [3]) Siehe D.R.P. 155541 (A.), VII. 329.
[4]) Phot. Journ. 60, 255 (1920). [5]) Siehe auch *Hewitt*: S. 84 bis 90.
[6]) Kryptocyanin: 1.1′-Diäthyl-carbocyanin (4.4′).

Die Carbocyanine sind im Gegensatz zu den violetten iso-Cyaninen blau gefärbt, jedoch verändert sich die Farbe je nach dem Lösungsmittel sehr stark. Die wässerige Lösung ist bedeutend rotstichiger als die alkoholische. Nähere Mitteilungen über die Konstitution der Carbocyanine lese man bei *Hewitt*, S. 84ff. nach, wo auch die Literatur vermerkt ist.

Die Wirkungsweise der Sensibilisatoren ist nicht aufgeklärt, und es ist unbekannt, weshalb ähnlich gefärbte Verbindungen, z. B. der Triphenylmethanreihe, keine brauchbare Sensibilisierung hervorrufen. Im Falle von Pinaverdol, und besonders von Dicyanin A sowie Pinacyanol, ist die Rotempfindlichkeit der Emulsion so groß, daß die Platten auch gegen ganz schwaches rotes Dunkelkammerlicht außerordentlich empfindlich werden. Nur ganz gedämpftes grünes Licht, in manchen Fällen (Dicyanin A) gar kein Licht, ist zulässig. Durch die Entdeckung der iso-Cyanine und der Carbocyanine ist die Herstellung der panchromatischen Platten gelungen, sowie die Fabrikation der *Lumière*schen Autochromplatten, welche rote Töne genau so hell wiedergeben, wie sie das Auge empfindet. Das Dicyanin A besonders macht die Platte so empfindlich für langwellige Strahlen, daß es nur in Ausnahmefällen für photographische Zwecke Verwendung findet, indem es sogar infrarote Strahlen „sichtbar" macht.

Schuloff hat gefunden, daß gewisse Kondensationsprodukte aus Pyridylammoniumhaloiden und p-Dimethylaminobenzaldehyd die wichtige Eigenschaft haben, die photographische Platte zu desensibilisieren, so daß sogar die höchstempfindlichen panchromatischen Platten nach nur 30 Sekunden langem Baden im Entwickler, der von dem Desensibilisator enthält, bei Kerzenlicht entwickelt werden können[1]. Siehe besonders *E. König* und *R. Schuloff*: Über Sensibilisatoren und Desensibilisatoren. Photogr. Korrespondenz (1922), Nr. 736/39, S. 43. Pinakryptol; ferner Photogr. Rundschau (1921), S. 80. Pinaflavol: Maximum bei der F-Linie *Frauenhofers*[2]. Pinaflavol, das Kondensationsprodukt aus α-Picolinjodäthylat und p-Dimethylaminobenzaldehyd und Pinacryptol, jenes aus m- oder p-Nitrobenzaldehyd (Patente siehe unten) mit Chinaldinium-, oder auch Naphthochinaldiniumsalzen sind wichtige Produkte.

In die Reihe der Cyaninfarbstoffe gehören auch die neuerdings bekannt gewordenen Indolenino-cyanine oder kürzer Indocyanine. Es sind Indolderivate *Königs*. Ber. 57, 685 (1924).

---

1) Vgl. D.R.P. 394744 (*M. L. & B.*), *Frdl.* XIV., S. 735 und Anmerkung 4.

2) Pinacryptol Höchst-Schuloff: D.R.P. 396402 vom 5. Januar 1922, Phot. Rundschau [1922], Heft 7, S. 89, *Frdl.* XIV, S. 735.

Pinaflavol aus Pyridinammoniumbasen und Dialkylaminobenzaldehyden, D.R.P. 394 7'4, z. B. Picolinverbindungen und Dimethylaminobenzaldehyd, α-Picolinjodäthylat + p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Dr. *Fritz Mayer* hat in seinem kurzen Lehrbuche der Organischen Farbstoffe, II. Aufl., S. 148 ff. einige der hier besprochenen Farbstoffe ohne nähere Angaben erwähnt. Es sind folgende:

a) Pinacyanol: Aus Chinaldinjodäthylat und Chinolinjodäthylat durch Einwirkung von KOH in Gegenwart von Formaldehyd.

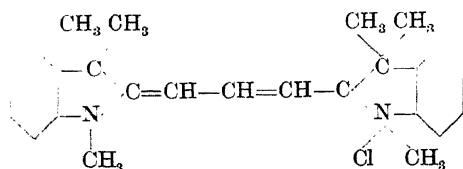
b) Pinaverdol: Aus Toluchinaldinjodmethylat und Chinolinjodäthylat und KOH.

c) Dicyanin: α-γ-Dimethyl-p-Toluchinolinjodäthylat (Einwirkung von KOH in Gegenwart von Formaldehyd).

e) Orthochrom: p-Toluchinaldinjodäthylat und p-Toluchinolinjodäthylat durch Einwirkung von KOH.

f) Pinachrom: Äthoxychinaldinjodäthylat und Äthoxychinolinjodäthylat.

Zwei Farbstoffe dieser Gruppe bringen die Farbwerke vorm. *Frd. Bayer* in den Handel

```
    CH3 CH3                          CH3 CH3
                                        \ /
     —C                                  C—
        >C=CH—CH=CH—C<
     —N                                 N—
      |                                /  \
     CH3                             Cl   CH3
```

Astrafloxin FF, ein leuchtendes reines basisches Rot (lichtunecht).

Astraviolett B ist wahrscheinlich ein Chlorderivat. D.R.P. 410487 (By.) XV und D.R.P. 415534 (By.) XV.

(Je nach der Anzahl der Methingruppen und der Substitution der Indolkerne lassen sich alle Nuancen darstellen; die Farbstoffe sind ebenfalls stark sensibilisierend.)

Die Absorptionsspektra der Cyanine zeichnen sich durch sehr scharfe Banden aus. Die Farbe dieser Produkte ist bei entsprechender Verdünnung derjenigen einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat zum Verwechseln ähnlich. Dagegen zeigt sich bei der Auflösung durch das Gitter, daß das Kaliumpermanganat, wie bekannt ist, fünf sehr deutliche, nahe beieinander liegende, sehr schmale Absorptionsstreifen aufweist, während die Cyanine meist nur zwei sehr deutliche Banden aufweisen. Das Band im Grün ist oft etwas weniger ausgeprägt, z. B.:

Cyanine und Isocyanine in Äthylalkohol.

1.1'-6-Trimethylisocyaninjodid, Pinaverdol		5621	5218	$\mu\mu$
1.1'-Dimethylisocyaninjodid		5574	5188	„
1.1'-2'-Trimethylisocyaninjodid		5564	5178	„
1.1'-2-6-6'-Pentamethylisocyaninjodid		5623	5230	„
1.1'-Diäthylisocyaninjodid, Äthylrot		5602	5200	„
1.1'-Diäthyl-2-Methylisocyaninjodid		5689	5292	„
1.1'-Diäthyl-6-Methylisocyaninjodid	6145	5640	5240	„
1.1'-Diäthylcarbocyaninjodid-Pinacyanol oder Sensitolrot	6081	5629	5264	„
Isatin + Chinaldinmethyljodid		5841	5414	„
Chinolin (D.R.P. 19306, 23967, 40420)		529,2	492,7	„
Cyanin		592,2	553,7	„
Naphthocyanol (1.1'-Diäthyl-di-β-naphthocarbocyaninnitrat) Meer und Gutekunst, Phot. Journ. 69, 474 (1922).		690,0	—	„
Dicyanin A (1.1'-Diäthyl-2.4'-dimethyl-6.6'-diäthoxy-dicyanin)		690,5	560	„
Kryptocyanin (*Eastmann Kodak Co.*) (1.1'-Diäthyl-carbocyanin) Für Ultrarot.		?	?	

Adams & Haller: Journ. of the American Chemical Soc. 42, 2661 (1920) und *König*: Ber. 55, 3309 (1922).

Der Vergleich mit andern Farbstoffen zeigt, daß auch bei sehr ähnlicher Farbe der Lösung keine andern Produkte so scharfe Banden aufweisen, z. B. Ponceau.

Die Wirkung dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren kann aber nicht durch einfache Absorption erklärt werden, sondern wir müssen annehmen, daß der Chemismus die ausschlaggebende Rolle spielt. Interessant ist, daß das ebenfalls wirksame Rose bengale[1]) auch einen heterozyklischen Ring aufweist (den Pyronring), so daß möglicherweise gerade derartige Konfigurationen diese Sensibilisierung bewirken.

Um eine befriedigende Sensibilisierung zu erreichen, genügen wenige Milligramme eines Sensibilisators auf einen Quadratmeter lichtempfindliche Halogensilber-Emulsion.

Interessenten sei das ausgezeichnete Buch von Dr. ing. *Friedrich Wentzel* „Die Photographisch-Chemische Industrie" (bei *Th. Steinkopf*, Leipzig 1926) warm empfohlen.

Ferner u. a. *J. M. Eder*, Über Isocyanine, Photographische Korrespondenz (1915), Seite 271—277.

[1] $\lambda = 544{,}7;\ 505{,}6$.

Hier sei nur bemerkt, daß *J. M. Eder* seine Versuche in der Weise gemacht hat, daß er die zu sensibilisierenden Platten in folgender verdünnter Farbstofflösung gebadet hat:

200 ccm Wasser,
200 ccm Alkohol,
6 ccm Farbstofflösung 1 : 1000 (alkoholische Lösung).

Die Platten wurden genau 4 Minuten in völliger Dunkelheit in die Lösung getaucht und darauf bei gewöhnlicher Temperatur im Ventilatorenkasten (absolute Dunkelheit!) rasch getrocknet. (Auszug aus *F. Wentzel*, loc. cit.)

Patentregister der Pyridin- und Chinolinfarbstoffe.

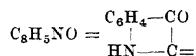
D.R.P.	Inhaber	Inhalt	Frdl.	Winther	Jahr
19306	Jacobsen	Kond. v. Teerchinolin m. Benzotrichlorid	I. 158	II. 165	1882
19766	M.	Flavanilin aus Acetanilid und $ZnCl_2$	I. 164	II. 226	1881
21682	M.	Flavanilin aus alkylierten Amidocarbonsäuren	I. 164	II. 226	1882
23188	Jacobsen	Kond. v. Chinaldin m. Phthalsäure, Chinolingelb	I. 161	II. 227	1882
23967	Jacobsen	Kond. v. Teerchinolin m. Benzalchlorid	I. 159	II. 166	1882
25144	Jacobsen	Kond. v. Trimethylchinolin m. gechlorten Phthalsäuren	I. 162	II. 228	1883
40420	A.	Kond. v. Chinaldin usw. m. Benzotrichlorid und $ZnCl_2$	I. 160	II. 166	1886
97242	M.	Darst. v. Methylphenylmorpholin	V. 819	I. 1046	1897
155541	A.	Oxydative Zusätze b. d. Darst. v. Iso-Cyaninen	VII. 329	II. 229	1903
158078	By.	Einwirk. v. Dimethylsulfat auf Chinaldine für Isocyanindarstellung	VII. 327	II. 230	1903
158349	A.	Naphthochinaldinalkylat f. Iso-Cyanine	VIII. 539	II. 232	1904
167159	M.	Herstell. v. Chinolinfarbstoffen, Pinaverdol usw.	VIII. 531	II. 231	1903
167770	M.	p- u. m-Alkyloxychinoline u. Chinaldine für Iso-Cyanine	VIII. 533	II. 231	1903
170048	By.	p-Toluolsulfoalkylester der Chinoline, Bromchinoline für Iso-Cyanine	VIII. 537		1903
170049	By.	Chinoline m. Dimethylsulfat; für Iso-Cyanine	VIII. 539		1903
172118	M.	Darst. v. Carbocyaninen	VIII. 534		1905
204255	By.	p-Chlorchinaldin mit Phthalsäureanhydrid	IX. 280		1907
218616	By.	Kond. v. Aldehyden m. Dehydroindol u. Phenmorpholin	IX. 284		1908
218904	By.	Kond. v. Dehydroindol u. Methylphenmorpholin m. Dinitrophenyl- od. Cyanpyridiniumsalzen	IX. 281		1908
286237	M.	o-Chlorchinaldin m. Phthalsäureanhydrid	XII. 238		1913
394744	M.	Pinacryptol	XIV. 733		1922
		D.R.P.-Anmeldung.			
F. 25947	By.	Kond. v. Dehydroindol u. Methylphenmorpholin auf Dinitronaphthylpyridiniumsalze	IX. 284		1908

Siebzehntes Kapitel.

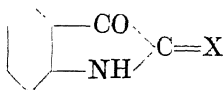
Die Gruppe der Indogenide.

Küpenfarbstoffe vom Typus des Indigo.

„Man kann hiernach den Indigo als eine Doppelverbindung der zweiwertigen Gruppe:

$$C_8H_5NO = \begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \;| \quad\quad\; | \\ HN\!-\!-C= \end{array}$$

*betrachten, die ich deshalb **Indogen** nennen will, während der Name **„Indogenide“** solche Substanzen bezeichnen soll, welche diese zweiwertige Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatomes in irgendeinem Molekül enthalten“* [1].

Adolf v. Baeyer benennt Körper von nachstehender Konstitution Indogenide:

$$C_6H_4\begin{cases}-CO\\-NH\end{cases}\!\!>C{=}X$$

Verbindungen, welche diese oder eine ähnliche Anordnung der Atome aufweisen, sind farbig und oft auch als Farbstoffe verwendbar.

Es ist heute unmöglich, im Rahmen eines Lehrbuches auch nur die wichtigeren Arbeiten über diesen Stoff wiederzugeben; denn die Literatur ist geradezu lawinenartig angewachsen. Ich begnüge mich daher mit dem Notwendigsten und gebe im Anhang des Kapitels über Indogenide die wichtigsten Angaben, die wissenschaftliche Literatur betreffend.

Der Indigo ist wahrscheinlich der am längsten bekannte Farbstoff. Er findet sich in verschiedenen Pflanzen, wie Indigofera tinctoria, Isatis tinctoria, Färberknöterich (Polygonum tinctorium) als farbloses Glucosid in den Blättern und grünen Stengeln. Beim Vergären der zerquetschten Pflanzenteile wird das Glucosid, Indican $C_{26}H_{31}NO_{17}$, durch Wasseraufnahme in Zucker (Dextrose) ($C_6H_{10}O_6$, Indiglucin ??) und Indigo gespalten [2].

Eine Darstellungsmethode des Indicans gibt *Ter Meulen* [3]. Die genaueren Bedingungen, unter denen die Indigobildung stattfindet, sind noch wenig befriedigend erforscht. Sicher scheint (nach *Bloxam*), daß kein Enzym bei der Spaltung eine Rolle spielt [4]. Ferner sind die Ausbeuten je nach der Art der Gärung sehr weitgehend verschieden. Sie können 0,1 bis 0,4% des Gewichtes der frischen Pflanze betragen, und durch Züchtung bestimmter Indigoferasorten kann die Ausbeute mehr als verdoppelt werden, ähnlich wie es beim Zucker der Zuckerrübe geschehen

[1] *Adolf v. Baeyer*: Ber. **16**, 2188 (1883); Nr. 158 der „Gesammelten Werke“, Bd. I, S. 335. Braunschweig: Vieweg 1905.

[2] Journ. prakt. Chem. (a. F.) 1855, S. 321; Ref. Phil. Magazine Schunk, Dextrose, Ber. **28**, 228 (Ref.). *van Lookeren*: Campagne Landw. Vers.-Station **45**, 199 (1895).

[3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas [C.] (1910), I. 450 (1911).

[4] Siehe dagegen *van Lookeren*, loc. cit.

ist. Besonders die Holländer haben auf diesem Gebiete gewisse Erfolge auf den ostindischen Inseln zu verzeichnen gehabt. Durch das Erscheinen des künstlichen Indigos sind diese botanisch hochinteressanten Versuche leider gegenstandslos geworden.

Die technische Indigogewinnung in den Tropen ist oft beschrieben worden[1]) und hat heute nur noch lokales Interesse[2]).

Die Pflanzen werden vor der Blüte geschnitten und in Gruben, wie Hanf oder Flachs, mit Brettern beschwert, der Gärung überlassen. Die Zersetzung unter starker Kohlensäureentwicklung dauert 12 bis 15 Stunden, worauf die gelbe „Küpe“ abgelassen und mit Luft oxydiert wird. Es ist wahrscheinlich, daß die lösliche Substanz eine Indoxylverbindung darstellt.

Der in Wasser unlösliche Indigo scheidet sich beim Schlagen der Flüssigkeit in blauen Flocken aus und wird in besonderen Gruben, Fässern oder Kufen absitzen gelassen. Der blaue Schlamm wird auf Rahmenfilter geschöpft, der Rückstand hydraulisch gepreßt und die Indigokuchen in passende Formen geschnitten oder in Stücke gepreßt. Der natürliche Indigo kommt in verschiedenartiger Form in den Handel. Die Sammlung der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich enthält über 25 verschiedene Sorten, von denen die besten Bengalischen schöne regelmäßige blaue Stücke darstellen mit Buchstabenaufdruck, wie Toiletteseife, und die gegen 90 % reinen Indigo enthalten. Minderwertigere Sorten, Indigo aus Ecuador, Indigo aus Isatis tinctoria (Waid: europäisch) sind unansehnliche erdige oder holzige Brocken oder Kugeln, die oft nur 10 bis 15 % Farbstoff enthalten. Die Bestimmung des Reinheitsgrades erfolgte durch Probefärben und Analyse, die recht kompliziert ist. Die beste Analysenmethode scheint auf der Oxydation der Disulfosäure des Indigos zu beruhen. Die Literatur hierüber ist bedeutend[3]).

Der Preis des natürlichen Indigos war je nach Qualität 5 bis 30 Fr. pro Kilo. Die Gesamtproduktion betrug (1900) ca. 100 Mill. Fr., wovon 85 % auf Britisch-Indien (205000 ha) entfallen, der Rest verteilte sich auf Holländisch-Indien und in kleinen Mengen auf Zentralamerika[4]).

Neben dem Indigo, auch Indigotin genannt, finden sich im natürlichen Indigo eine Menge anderer Substanzen. Zum Teil sind sie wohl definiert, wie das Indigorot (Indirubin, s. d.), zum Teil tragen sie Phantasienamen, wie Indihumin (!), Indifuscin, Indiretin, Indifulvin, Indigobraun, Indigoleim. Fälschungen sind Sand, Holz, Stärke, Kreide, auch Berlinerblau und Blauholzextrakt[5]).

[1]) *Rawson, Ch.*: Corref. *A. Binz*: Chem. Industr. 1903, S. 351. *Schultz*: 3. Aufl., Bd. II. S. 355.

[2]) Siehe besonders *Schützenberger* II. S. 488 bis 571, woselbst (569 bis 571) eine enorme Literaturzusammenstellung.

[3]) Z. B. *Bergtheil-Briggs*: Journ. Chem. Ind. [C.] (1907), I. 1289; I. 487 (1908). *Gaunt-Thomas-Bloxam*: Journ. Chem. Ind. 26, 1174 [C.] 487 (1908). Heftige Polemik! *Knecht* titriert mit $TiCl_3$. *Green, A.*: Analysis of Dyestuffs.

[4]) *Winther*: Chem. Industr. 1902 bis 1908, II. 475.

[5]) Siehe *Schultz*: 3. Aufl., Bd. II, S. 373, Teerfarbstoffe, woselbst Literatur. *Lunge*: „Untersuchungsmethoden“. *Gnehm*: „Taschenbuch“.

Wie weitverbreitet einst die Kultur Indigo-gebender Pflanzen war und wie sogar die Eingeborenen Innerafrikas die Kunst des Färbens mit diesem Farbstoffe verstanden, erfahren wir z. B. durch *Hermann Wagner* (1857):

„Der Waid war vor 100 Jahren ein hochberühmtes Gewächs, während es heute nur noch sehr wenige Leute kennen und noch wenigere bauen ... Im Mittelalter waren in Thüringen weite Strecken mit Waid bepflanzt: Gotha, Langensalza, Erfurt, Arnstadt und Tennstädt wurden geradezu als „Waidstädte“ bezeichnet ... Unwille und Sorge ergriff die meisten, als die holländischen Schiffer in der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts von Ostindien her den Indigo mitbrachten und die Färber diese Neuerung mit Freuden begrüßten ...

In Innerafrika bauen die Neger eine dem Indigo verwandte Pflanze mit Schmetterlingsblüten, die *Thephrosia toxicaria,* oft einfach Indigo geheißen. Sie vereinigen das Färben gleich mit der Farbgewinnung und bringen deshalb die Blätter in große Töpfe, gießen Wasser darauf und lassen die Masse gären. Die blauen Baumwollstreifen, die durch Eintauchen in die gelbe Flüssigkeit erhalten werden, dienen vielfach als Scheidemünze. Sie reiben stark ab und dienen, wenn sie alt sind, als Schminke für die Negerinnen bei hohen Festlichkeiten.“

Schützenberger anderseits nennt neben dem eigentlichen Indigo noch den Waid (s. d.), den Färberknöterich (Polygonum tinctorium) und noch 7 andere Pflanzen der verschiedensten Gattungen, die alle gelegentlich zur Gewinnung des Indigos dienen[1]).

Der hohe Preis sowie die Wichtigkeit des Indigos als Textilfarbstoff boten großes Interesse, so daß man sich auch vom wissenschaftlich-technischen Standpunkte aus damit befaßte.

Die Eigenschaften des Produktes sind allein schon sehr bemerkenswert. Der Indigo ist in Wasser vollkommen unlöslich, kann aber in alkalisch-wässeriger Suspension mit milden Reduktionsmitteln leicht in Lösung gebracht werden (Küpenbildung). Als Lösungsmittel (Reduktionsmittel) werden technisch heute fast ausschließlich die Salze der hydroschwefligen Säure verwendet, so Natriumhydrosulfit oder Formaldehyd-Sulfoxylat, die alle Bedürfnisse des Färbers ganz befriedigen. Der natürliche Indigo wurde dagegen aus andern Küpen gefärbt, wie Gärungsküpe, Eisenvitriolküpe, Zinkstaubküpe usw. Die alten Färbeverfahren sind an vielen Orten genau beschrieben (*Schultz, Knecht, Erban,* Musterkarten der Indigofabriken), so daß ich sie übergehe. Es sei nur bemerkt, daß noch heute etwas Waid (Isatis tinctoria) angebaut wird, mit welchem die Waid-Gärungsküpe (Kalk-Küpe) in Gang gesetzt wird. Die Art des Küpenfärbens beim Indigo und seine Nachteile sind später bei Cibablau 2B ausführlich besprochen[2]).

Indigofarbstoffe haften so schlecht auf allen Fasern, daß sie quantitativ mit Pyridin oder Eisessig daraus extrahiert werden können. Diese wichtige Eigenschaft erlaubt es, sie neben andern auf Textilfasern zu bestimmen. Man titriert den Indigo nach der Extraktion als Di- oder Tetrasulfosäure mit Permanganat nach bekannten Methoden zu Isatinsulfosäuren, eine Oxydation, die nicht stöchiometrisch verläuft und deshalb die Anwendung

[1]) Siehe S. 516 ff. im Bd. II der 2. deutschen Ausgabe vom Jahre 1873.

[2]) Bakterienreinzucht für Küpen, siehe *Höchst* 1924.

eines „Faktors“ bedingt. Details gibt *Arthur Green* in seinem ausgezeichneten Buche: „Analysis of Dyestuffs“ III. Aufl., Edinburgh-London 1921.

Dumas hat die Bruttoformel des Indigos erstmals mit $C_{16}H_{10}O_2N_2$ festgestellt[1]). *Fritzsche* zeigte 1840, daß der Indigo bei der Destillation mit Kali „ein neues Zersetzungsprodukt“ liefert, welches er mit Anilin bezeichnet, in Anlehnung an den spanischen Namen añila für Indigo[2]). Noch *Kopp* gibt als beste Darstellungsweise für reines Anilin in seinem Lehrbuch (1867) die Methode von *Fritzsche* an[3]).

Schon 1771 hatte *Woulfe* gezeigt, daß der Indigo mit konz. Salpetersäure behandelt Pikrinsäure ergibt (S. 11) und 1841 erhielt *O. L. Erdmann* als erster das Isatin $C_{16}H_{10}N_2O_4$; ($C_8H_5NO_2$), durch Oxydation des Indigoblau mit Chromsäure[4]). Später setzten die entscheidenden Arbeiten *Adolf v. Baeyers* ein, welcher stufenweise aus dem Isatin das Dioxindol, Oxindol, Indoxyl und Indol herstellte[5]). Die darauffolgenden Jahre stehen ganz unter dem Zeichen des großen Forschers, der in einer sehr großen Zahl von Arbeiten die Konstitution des Indigos und aller seiner Derivate einwandfrei feststellte.

Über die Konstitution des Indigos herrscht heute (soweit die organische Chemie dies erlaubt) keinerlei Zweifel mehr und die Beziehungen sind einwandfrei festgelegt:

CH / NH · CH
Indol
Smp. 52°

—CH_2 / —NH · CO ⇌ —CH / —NH · C(OH)
Oxindol
Smp. 127°, tautomer

CO / NH · CH_2 ⇌ —C(OH) / —NH · CH
Indoxyl
Smp. 85° (tautomer)

—CH(OH) / NH · C:O
Dioxindol
Smp. 168°

—CO / NH · CO ⇌ CO / —N · C(OH)
tautomer
Isatin resp. Pseudoisatin
Smp. 201°

OH-C / —NH · C—C · C-OH / NH—
Indigoküpe oder Indigoweiß (farblos).

1) Ann. 22, 72 (1837).
2) Journ. prakt. Chem. (a. F.) 16, 507.
3) *Meyer, Richard*: Die Teerfarbstoffe, S. 263.
4) Journ. prakt. Chem. (a. F.) 24, 9.
5) Ber. 1, 1 (1868).

Indigo oder Indigotin.

$$\begin{matrix} -_3CO\diagdown & & \diagup CO_{3'}- \\ & {}_2C{=}C_{2'} & \\ -^1NH\diagup & & \diagdown NH^{1'}- \end{matrix}$$

$\lambda = 590{,}0$ (in Xylol)

Eigenschaften: unlöslich in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien. Schwerlöslich in heißem Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Pinen. Leichter in Chloroform und Eisessig. Leicht in kochendem Anilin, Nitrobenzol, Naphthalin, Phenol und besonders Phthalsäureanhydrid, aus dem er in prachtvollen blauen Prismen krystallisiert. Die Krystalle sind rhombisch. Beim Reiben der Substanz nimmt sie Kupferglanz an.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüngelber Farbe, die beim Erwärmen nach Blau übergeht, indem sich die Mono- resp. Disulfosäure bildet.

Die Dampfdichte (9,45) entspricht $C_{16}H_{10}N_2O_2$, das Molekulargewicht in Anilin (rote Färbung) entspricht der gleichen Formel, jene in p-Toluidin (blaue Lösung) der doppelten. Die Dämpfe von $C_{16}H_{10}N_2O_2$ sind violett. *Vaubel*: Chem.-Ztg. **25**, 725 (1901); C. (1901), II., S. 779; *Schultz*: Teerfarbstoffe II., S. 371. [Die Angabe *Sommarugas*, wonach die Dampfdichte 2 ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) sei, scheint auf Irrtum zu beruhen. Ann. **195**, 202 (1879).]

—NH—CO, C=C, NH CO

Indigorot

im Natur-Indigo enthalten. Aus Isatin mit Acetylchlorid usw. Sublimiert in rötlichen Nadeln. Details siehe *Beilstein*: III. Aufl., **2**, S. 1622. Ziemlich löslich in heißem Alkohol mit violett-blauer Farbe.

Schunk: Ber. **12**, 1220 (1879).

iso-Indigo

rote dichroitische (gelb-rot) flache Nadeln aus Pyridin oder Eisessig.

Aus Isatin und H_2S

Compt. rend. 1924; *Wahl* und *Hansen* und a.a.O.[1])

Eine vollständige Zusammenstellung der *Baeyer*schen Arbeiten findet man in seinen gesammelten Werken[2]).

Das als Indigoweiß (Indigweiß) bezeichnete Reduktionsprodukt hat die Eigenschaft, sich in Form seiner Salze wie ein substantiver Baumwollfarbstoff auf allen Textilfasern zu fixieren und eine farblose Additionsverbindung einzugehen. Diese Verbindung ist locker und haftet wenig fest auf und in der Faser. Beim Auswringen und Aussetzen an der Luft reoxydiert sich das Indigoweiß zum unveränderten Indigo, wobei allerdings immer ein kleiner Teil zersetzt wird[3]).

[1]) Siehe auch die Dissertation von *C. Werner Hansen*, Thèse: Recherches sur l'isoindigotine. Paris: *Masson et Cie*, 120, Boulevard Saint-Germain (1924).

[2]) *Baeyer*: Bd. 1, S. 180—362.

[3]) H_2O_2-Bildung, siehe darüber *Manchot*: Ann. **314**, 179 und **316**, 318.

Indigofera tinctoria (1:2). Indigopflanze.

a) Blüte (2:1). b) Blumenkrone abgefallen (2:1), Staubgefäße und Griffel. c) Längsdurchschnitt des Kelches und Stempels. d) Oberer Teil der Hülse im Längsschnitt. e) Zwei Hülsen. f) Samen.

 Verlag von Julius Springer in Berlin.

Da nun der Indigo in Wasser vollkommen unlöslich ist, so schlägt er sich auf und in der Faser als „Pigment“ nieder. Die erhaltenen Färbungen sind nicht ganz reibecht, weil der Indigo z. T. auch nur lose auf dem zu färbenden Material ausgefällt wird. Ein Teil scheint sich dagegen fest mit der Faser zu verbinden, denn alkoholisches Kali, welches mit Indigopulver eine orangerote Additionsverbindung bildet, verändert eine Indigo-Baumwollfärbung nicht (*Georgievics-Grandmougin*; cit.).

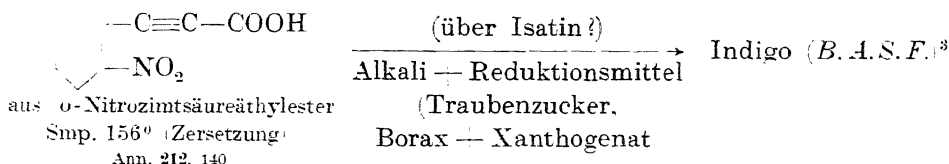
Wegen der hervorragenden Echtheiten des Indigos, die auch heute noch für fast alle Zwecke vollauf genügen, ist er der wichtigste aller Farbstoffe geblieben[1]. Die Nuance, je nach der Stärke von Hellblau nach tief Marineblau variierend, zeichnet sich durch große Reinheit, verbunden mit ausgezeichneter Deckkraft und prachtvoller „Blume“ (Überschein) aus, die nicht übertroffen ist. Da auch die Menge des verbrauchten Indigos größer als diejenige der anderen Farbstoffe war (gegenwärtig sind Direkttiefschwarz, Nigrosin und Schwefelschwarz dem Gewicht nach wohl ebenso bedeutend), schien es verlockend diesen „König der Farbstoffe“ wie das Alizarin künstlich zu gewinnen. Die Aufgabe ist auch nach vielen vergeblichen Versuchen gelöst worden und kann als erledigt gelten. Bemerkenswert ist, daß es *Adolf v. Baeyer* nicht vergönnt war, eine technische Methode aufzufinden, und seine bewundernswerten Arbeiten haben nur wissenschaftlichen Wert. Seine vielen Synthesen des Indigos leiden alle an zu hohem Preis der Ausgangsmaterialien und meist ganz ungenügenden Ausbeuten

Die wichtigeren der *Baeyer*schen Methoden sind:

1. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure mit Traubenzucker[2].

—C≡C—COOH
—NO_2
aus o-Nitrozimtsäureäthylester
Smp. 156° (Zersetzung)
Ann. 212, 140

(über Isatin?) → Alkali + Reduktionsmittel (Traubenzucker, Borax + Xanthogenat

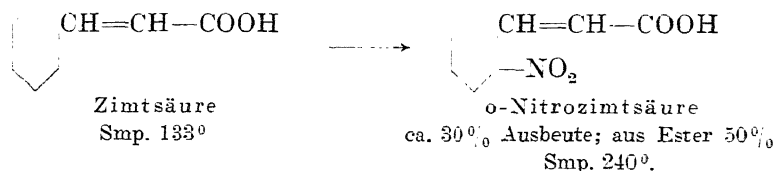
Indigo (*B.A.S.F.*)[3]

Wurde als „Propiolsäure-Druckverfahren“ von der *B.A.S.F.* empfohlen, ohne dauernden Erfolg.

Die Ausbeuten an Zimtsäure, o-Nitrozimtsäure und o-Nitropropiolsäure sind ungenügend.

2. o-Nitrophenyl-oxy-Acrylsäure gibt beim Erhitzen Indigo:

CH=CH—COOH
Zimtsäure
Smp. 133°

→

CH=CH—COOH
—NO_2
o-Nitrozimtsäure
ca. 30% Ausbeute; aus Ester 50%
Smp. 240°.

[1] Siehe z. B. die instruktive Monographie von *G. Felsen*: „Der Indigo und seine Konkurrenten“ worin viele vergleichende Färbemuster, belichtet, gechlort, gewaschen usw., gezeigt werden.

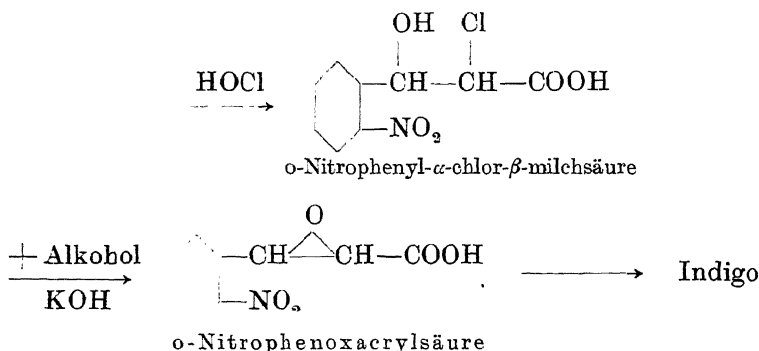
[2] Ber. 13, 2254 (1880).

[3] D.R.P. 11857, I. 127; 11858, I. 131; 12601, I. 131; 14997, I. 132; vgl. W. II. 481.

$$\xrightarrow{HOCl} C_6H_4\begin{cases}-CH(OH)-CH(Cl)-COOH \\ -NO_2\end{cases}$$

o-Nitrophenyl-α-chlor-β-milchsäure

$$\xrightarrow[KOH]{+\text{ Alkohol}} C_6H_4\begin{cases}-CH\overset{O}{\triangle}CH-COOH \\ -NO_2\end{cases} \longrightarrow \text{Indigo}$$

o-Nitrophenoxacrylsäure

D.R.P. 11857 und 11858 loc. cit.; *A. v. Baeyer*: Ber. **13**, 2254 (1880).

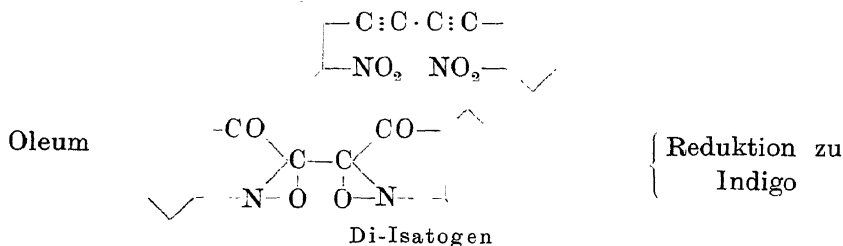
3. Aus o-Dinitrodiphenyldiacetylen.

$$C_6H_4\begin{cases}-C:C\cdot C:C- \\ -NO_2 \quad NO_2-\end{cases}C_6H_4$$

Oleum

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO \\ -N-O\end{matrix}\!\!>C-C<\!\!\begin{matrix}CO- \\ O-N-\end{matrix}C_6H_4$$

Reduktion zu Indigo

Di-Isatogen

dargestellt durch Oxydation von o-Nitrophenylacetylenkupfer

Ber. **15**, 50, 775 (1882); D.R.P. 19266 (B.), I. 136, W. II. 481.

4. Aus o-Nitrobenzaldehyd und ähnlichen Verbindungen.

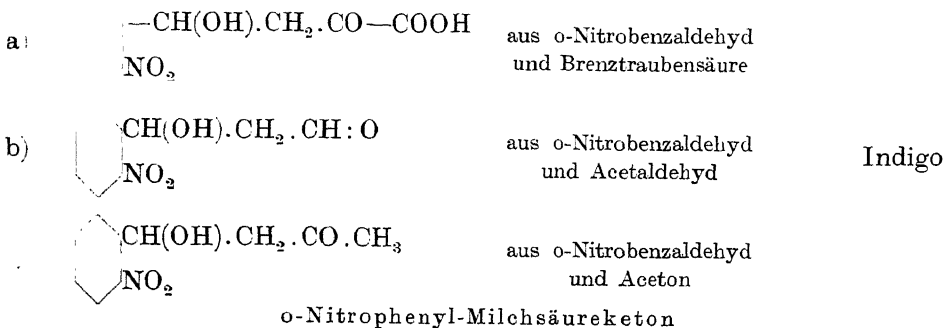
o-Nitrobenzaldehyd zeichnet sich durch die große Leichtigkeit aus, mit welcher er (zu 60—80%) in Indigo übergeführt werden kann.

Brenztraubensäure ($CH_3—CO—COOH$), Acetaldehyd ($CH_3—CHO$) und Aceton ($CH_3—CO—CH_3$) kondensieren sich leicht mit o-Nitrobenzaldehyd unter Wasseraustritt oder Aldolbildung.

a) $C_6H_4\begin{cases}-CH(OH).CH_2.CO—COOH \\ NO_2\end{cases}$ aus o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure

b) $C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CH:O \\ NO_2\end{cases}$ aus o-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd — Indigo

$C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ NO_2\end{cases}$ aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton

o-Nitrophenyl-Milchsäureketon

D.R.P. 19768 (B.) I. 140 21683 (M.) I. 142; 30329 (*Müller*) I. 143; 32238 (B.) I. 145; 33064 (*Müller*) I, 146; 112400 (*Janson*) V. 406; 73377 (*Kalle*) III. 286 u. a. 146294 (Soc. U. d. R.) VII. 274.

A. v. Baeyer und *V. Drewsen*: Ber. **15**, 2856 (1882); Ber. **16**, 2205 (1883).

Neben diesen Synthesen gibt es eine Menge analoger, welche uns hier nicht interessieren. Sie finden sich in *Winther* II. auf S. 483 notiert.

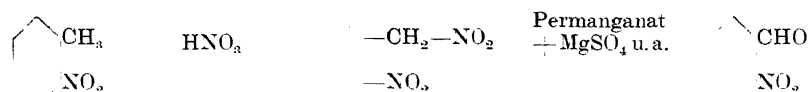
Die Leichtigkeit, mit der sich o-Nitrobenzaldehyd z. B. mit Aceton in wässeriger Natronlauge zu Indigo kondensiert, war die Ursache, daß eine Unmasse von Versuchen angestellt wurden, den Nitrobenzaldehyd zu gewinnen. Keine der gefundenen Methoden ist technisch befriedigend, obschon große Erfolge erzielt wurden.

Bei der Nitrierung von Benzaldehyd erhält man das o-Nitroderivat zu 20% neben dem Meta-Produkt 80%. Durch die Verwendung substituierter Benzaldehyde (Cl, CH_3, Br usw.) wird die o-Nitrierung bedeutend begünstigt (Pat. loc. cit.).

o-Nitrotoluol läßt sich im Gegensatz zum Toluol nur schwer in guter Ausbeute in den Aldehyd verwandeln. Die Vorschläge, die hierzu gemacht wurden, sind zahlreich.

Man oxydiert o-Nitrotoluol mit Braunstein (Manganit), „Manganschlamm" (der Saccharinfabrikation), oder Chromsäure in konz. Schwefelsäure. Dabei wird nur ein geringer Teil des o-Nitrotoluols in den Aldehyd verwandelt[1]).

Ferner kann man aus dem o-Nitrotoluol mit Salpetersäure oder deren Dämpfen das o-Nitrophenyl-Nitromethan erhalten

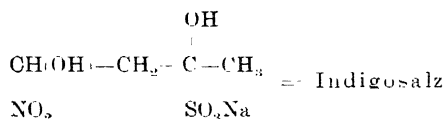
$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} \xrightarrow{HNO_3} C_6H_4\begin{matrix}-CH_2-NO_2\\-NO_2\end{matrix} \xrightarrow[+MgSO_4 \text{ u.a.}]{\text{Permanganat}} C_6H_4\begin{matrix}CHO\\NO_2\end{matrix}$$

und dieses mit verschiedenen Oxydationsmitteln glatt in o-Nitrobenzaldehyd verwandeln.

Das Verfahren, von dem behauptet wird, daß es fast quantitativ verlaufe, ist nach meinen Versuchen sehr heikel und ich habe unter annähernd 60 Versuchen nie mehr als 30% o-Nitrophenyl-Nitromethan erhalten, neben o-Nitrobenzoesäure[2]).

Andere Verfahren, die mit Amylnitrit arbeiten, oder diejenigen über das o-Nitrobenzylanilin u. a. m.[3]) sind viel zu teuer.

Neuerdings wurde gefunden, daß durch direkte Oxydation von o-Nitrobenzylchlorid mit Bichromaten und Jod der entsprechende Aldehyd in 80—85%iger Ausbeute entsteht[4]).

Die Bisulfitverbindung aus dem oben erwähnten o-Nitrophenyl-Milchsäureketon

$$C_6H_4\begin{matrix}CH(OH)-CH_2-C(OH)(SO_3Na)-CH_3\\NO_2\end{matrix} = \text{Indigosalz}$$

D.R.P. 73377 (*Kalle*) III. 286

kam als „Indigosalz" durch *Kalle & Cie.* (Biebrich a. Rh.) in den Handel, ohne daß es sich hätte einbürgern können. Man kann heute Indigo mit Hydrosulfit und als haltbare Leukoverbindung so leicht applizieren, daß ein Präparat, welches sich rasch zersetzt, kein großes Interesse bietet.

Es sei nebenbei bemerkt, daß die Annahme, es wäre überhaupt nicht genügend Toluol vorhanden, wenn man allen Indigo daraus fabrizieren wollte[5]) kaum richtig ist, seitdem man die großen Mengen Benzol und Toluol aus den Kokereigasen in allen Ländern gewinnt. Der Bedarf würde nur rund 12 Millionen Kilo betragen (bei einem Weltkonsum von ca. 10 Millionen Kilo Indigo).

1) D.R.P.A. v. S. 12310 (Soc. chim. d. Usines du Rhône) VI 123 (1899) versagt; vgl. D.R.P. 101221 (Soc. chim. d. Usines du Rhône) V. 95; D.R.P. 107722 (Soc. chim. d. Usines du Rhône) V. 96.

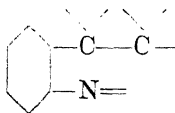
2) D.R.P. 239953 X. 158; 246381 X. 159; 237358 X. 159; 246659 X. 160 (Soc. chim. d. Usines du Rhône); *Koetschet* und *Barbier* (Soc. chim. d. Usines du Rhône) F. X., S. 158ff. (1909—1911).

3) D.R.P. 91503 IV. 129 (1896); 92084 IV. 131; 93539 IV. 132; 110173 V. 124 (*Höchst*) W. I. 444.

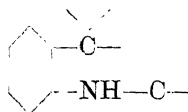
4) D.R.P. 347583 *G. Blanc* XIII. 1107.

5) *Brunck*: Vortrag 1900 (Sonderheft) Ber. 71; *Grandmougin*: Lehrbuch, 4. Aufl., S. 401.

Die erwähnten *Baeyer*schen Indigosynthesen gehen alle von Substanzen aus, welche folgende Konstitution haben:

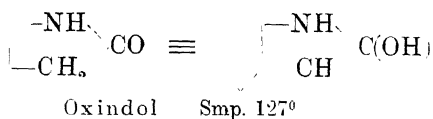
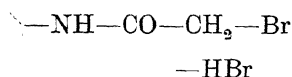
$$C_6H_4\begin{cases}-C-C-\\-N=\end{cases}$$

und es ist nicht gelungen, Indigo in technisch befriedigender Weise daraus zu erhalten.

Der andere denkbare Weg, nämlich ausgehend von Körpern von der Konstitution

$$C_6H_4\begin{cases}-C-\\-NH-C-\end{cases}$$

schien anfänglich ebenso aussichtslos.

Eine der ersten, wenn auch in bezug auf Ausbeute unbefriedigenden Synthesen, lernte *W. Flimm*[1]) kennen, indem er aus Monobromacetanilid durch Kalischmelze Oxindol und aus diesem durch Luftoxydation Indigo erhielt.

$$C_6H_5-NH-CO-CH_2-Br \xrightarrow{-HBr} C_6H_4\begin{cases}-NH\\-CH_2\end{cases}\!\!>CO \equiv C_6H_4\begin{cases}-NH\\CH\end{cases}\!\!>C(OH)$$

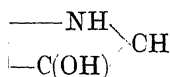
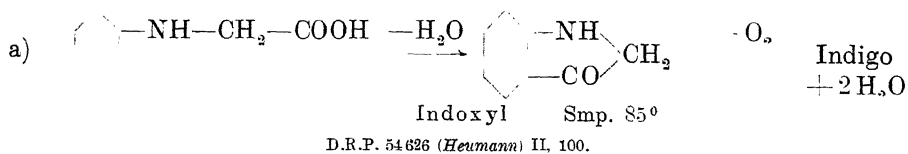
Oxindol Smp. 127°

Diese Beobachtung legte den Grund zu den technischen Darstellungsmethoden des Indigo.

Karl Heumann[2]) zeigte bald darauf, daß das Phenylglykokoll, sowie die 1.2-Phenylglykokollcarbonsäure beim Schmelzen mit Ätzalkali Indoxyl resp. Indoxylcarbonsäure geben, die verhältnismäßig glatt in Indigo übergehen:

a) $$C_6H_5-NH-CH_2-COOH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\begin{cases}-NH\\-CO\end{cases}\!\!>CH_2 \xrightarrow{+O_2} \text{Indigo} + 2H_2O$$

Indoxyl Smp. 85°

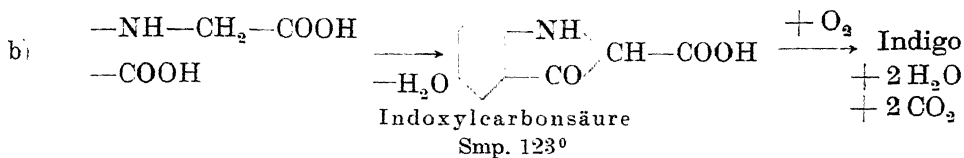
D.R.P. 54626 (*Heumann*) II, 100.

$$C_6H_4\begin{cases}-NH\\-C(OH)\end{cases}\!\!>CH$$

ψ-Form des Indoxyl („Indogen" *Baeyers*)

Smp. 85°

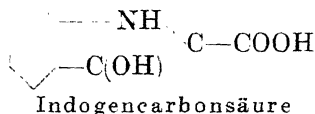
[1]) Ber. 23, 57 (1890). [2]) Ber. 23, 3043 (1890).

b) $$\begin{matrix} -NH-CH_2-COOH \\ -COOH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix} -NH \\ -CO \end{matrix} \rangle CH-COOH \xrightarrow{+O_2} \begin{matrix} \text{Indigo} \\ +2\,H_2O \\ +2\,CO_2 \end{matrix}$$

Indoxylcarbonsäure
Smp. 123°

D.R.P. 56273 (*K. Heumann*) III. 281; Ber. **23**, 3431 (1890)

oder

$$\begin{matrix} -NH \\ -C(OH) \end{matrix} \rangle C-COOH$$

Indogencarbonsäure

Diese Entdeckung wurde von der *B.A.S.F.* übernommen und in jahrelanger Arbeit technisch durchgearbeitet.

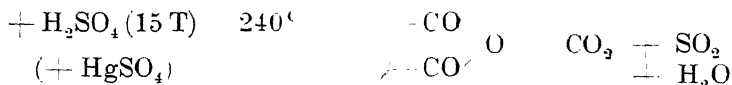
Die Ausbeuten an Indigo sind bei der zweiten *Heumann*schen Methode, ausgehend von der Anthranilsäure, bedeutend besser als bei der Phenylglykokollmethode, und es ergab sich die Aufgabe, Anthranilsäure und Chloressigsäure im großen Maßstabe billig zu erzeugen.

Die Darstellung des benötigten Chlors wurde in erster Linie von *Rudolf Knietsch* in die Hand genommen und im Verein mit vielen Mitarbeitern befriedigend gestaltet. *Knietsch* war der erste, der flüssiges Chlor technisch herstellte, und seine elegante Methode, die Preßzylinder der Chlorkompressoren mit konzentrierter Schwefelsäure zu schmieren, erregte große Bewunderung; heute scheint sie fast selbstverständlich.

Sapper war es, welcher die Herstellung des zur Gewinnung der Anthranilsäure benötigten Phthalsäureanhydrides übernahm.

Das Phthalsäureanhydrid wird aus Naphthalin gewonnen, und es sind heute drei, meiner Meinung nach, gleichwertige Verfahren bekannt.

Das eine besteht in der Oxydation von Naphthalin mit Schwefelsäure in Gegenwart von wenig Quecksilbersulfat. Der Zusatz von Hg-Salz wurde zufällig entdeckt, als ein Thermometer zerbrach und sich die Ausbeute plötzlich hob, nachdem man eine Zeitlang nur mit H_2SO_4 gearbeitet hatte.

$$\begin{matrix} + H_2SO_4\,(15\,T) \\ (+ HgSO_4) \end{matrix} \quad 240^{\circ} \quad \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} \rangle O \quad CO_2 \begin{matrix} + SO_2 \\ + H_2O \end{matrix}$$

D.R.P. 91202 (B.) IV. 164.

Die genaue Darstellung des Phthalsäureanhyrides ist von *Fritz Winteler* beschrieben worden, leider ohne Ausbeuten. Ich glaube, daß man ungefähr 20—25 % der theoretisch möglichen Menge an Phthalsäureanhydrid erhält[1]).

Der große Vorteil dieses Verfahrens besteht in der einfachen Apparatur und in der fast vollständigen Wiedergewinnung der Schwefelsäure, weil das Schwefligsäureanhydrid direkt wieder in Schwefelsäure zurückverwandelt wird, sei es in der Bleikammer, sei es im Platin-Kontaktapparat.

[1]) Chem. Zeitg. **32**, 602 (1908).

Das Phthalsäureanhydrid kann ferner nach dieser Methode aus rohem technischem Naphthalin fabriziert werden. Der Einstandspreis des Phthalsäureanhydrides war unter 1 Mark (1,24 Fr.) pro Kilo.

Die zweite Methode benützt als Oxydationsmittel Chromsäure, welche fortlaufend elektrolytisch regeneriert wird. Hier sind die Ausbeuten eher besser und der Einstandspreis nur unbedeutend höher als beim *Sapper*schen Verfahren. Die genaueren Bedingungen der Fabrikation, die von der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Monthey (Valais) seit vielen Jahren erfolgreich ausgeübt wird, können hier nicht beschrieben werden. Wichtig ist, daß die gebildete Phthalsäure, wie beim vorhergehenden Verfahren, bei erhöhter Temperatur durch Anhydridbildung der völligen oxydativen Zerstörung entzogen werde.

Die dritte technische Darstellungsweise endlich ist von *Wohl* in Danzig (1916) und später von *Harry Gibbs* in Washington aufgefunden worden und besteht in der katalytischen Oxydation von reinem Naphthalin mit Luft unter Mitwirkung von Vanadiumoxyden (auch Molybdän kann verwendet werden). Diese Methode gibt unter genau innezuhaltenden Bedingungen fast quantitative Ausbeuten. Die optimale Temperatur liegt zwischen 440—480° C. Als Träger des Katalyten verwendet man Bimstein, der mit Vanadiumsalz (Ammoniumvanadat) und Gummi arabicum oder aschefreiem Dextrin imprägniert wurde[1]).

Die Ausbeute ist proportional der Menge der verwendeten Katalyten und kann nicht über ein Maximum gesteigert werden. Ein Gas, das 50:50% Stickstoff-Sauerstoff enthält, gibt nach Versuchen, die *Hansen* in Zürich angestellt hat, die besten Resultate, Wasserdampf ist unschädlich und die Reaktion verläuft exotherm.:

Naphthalin	o-Phthalsäure
Calorien-Verbrennungswärme	Calorien-Verbrennungswärme
9625 Cal pro Gramm	**4650** Cal pro Gramm

Die technische Ausführung dieses schönen Verfahrens wurde zuerst unter Dr. *Veillon* in den *Mon Santos Chemical Works* (*St. Louis, Louisiana U.S.A.*) erfolgreich ausgeübt. Die Überwachung der komplizierten Apparatur erfordert größte Sorgfalt wegen des explosiblen Luft-Naphthalingemisches. Der Preis des Phthalsäureanhydrides stellt sich in den U.S.A. auf ungefähr 2,50 Fr. pro Kilo, was unter Berücksichtigung der dortigen Verhältnisse sehr günstig ist. Der Nachteil des *Wohl-Gibbs*schen Verfahrens besteht darin, daß sehr große Kontakträume gebraucht werden und daß das zur Verwendung kommende Naphthalin ebenso rein sein muß wie bei der Reduktion zu Tetralin (Tetrahydronaphthalin). Wenn das Naphthalin genügend rein ist, dann bleibt der Katalyt lange vollkommen aktiv, ja seine Wirksamkeit steigert sich im Laufe einiger Tage zu einem Maximum,

[1]) *A. Wohl*, Danzig: British Patent 145071, 28. Juni (1916) und D.R.P. Anm. 48041 (W.) XIII. 273 (*B.A.S.F.*); *Harry G. Gibbs* und *Conover*: U.S.A.-Patent I. 284888, 12. Nov. 1918.

das wochenlang bestehen bleibt. Im Betriebe erhält man 84 % der Theorie an Phthalsäureanhydrid.

Alle drei Verfahren können unter gegebenen Umständen miteinander konkurrieren. Für kleinere Betriebe eignet sich das Chromsäureverfahren, da es wenig Platz braucht und lediglich an billigen elektrischen Strom gebunden ist. Das *Sapper*sche Verfahren ist einfach und unempfindlich gegen kleine Betriebsfehler, ist aber an eine Schwefelsäurefabrik gebunden. Das Verfahren *Wohl-Gibbs* ist theoretisch ideal, dagegen, wie erwähnt, nicht ungefährlich und bedarf einer komplizierten Apparatur.

Die Bedeutung des Phthalsäureanhydrides ist stark zurückgegangen, da es kaum mehr als Indigokomponente in Betracht kommt. Es dient jetzt als Ausgangsmaterial für die Phthaleïne (s. d.), Anthracenbraun, Chinizarin und andere Anthrachinonderivate[1]. Ob Anthrachinon nach der *Heller*schen Methode (s. Kap. 18) je allgemein aus Benzol und Phthalsäure fabriziert werden wird, hängt vermutlich gar nicht von der Farbenchemie ab[2]. (Siehe auch unter Anthrachinon.)

Die Umwandlung der Phthalsäure in die Anthranilsäure verläuft sehr glatt. Zuerst leitet man in das geschmolzene Anhydrid Ammoniak ein, bis die ganze Masse in das Phthalimid umgewandelt ist. Hierzu ist es nicht einmal nötig, vollkommen trockenes Ammoniak zu verwenden (siehe *Winteler*, loc cit., S. 437).

Die Oxydation des Phthalimides wird in der Weise vorgenommen, daß man die schwach alkalische, verdünnte Lösung des Phthalimidnatriums auf einen Schlag bei 0° mit der genau berechneten Menge eiskalten Natriumhypochlorits zusammenbringt:

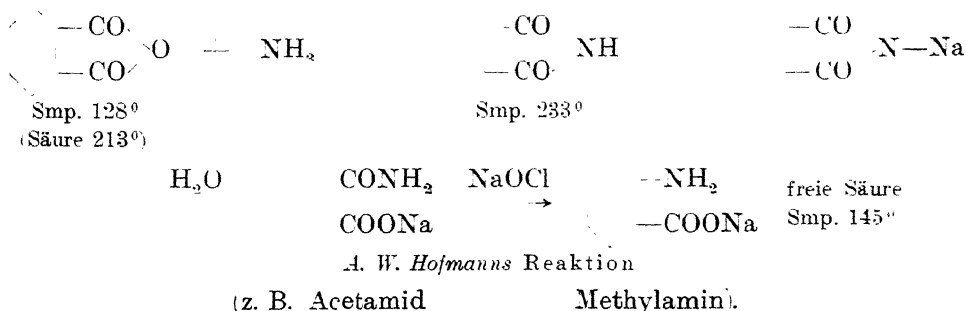
$$\left\langle\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\right\rangle O + NH_3 \qquad \left\langle\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\right\rangle NH \qquad \left\langle\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\right\rangle N-Na$$

Smp. 128° (Säure 213°) Smp. 233°

$$H_2O \qquad \begin{matrix}CONH_2\\COONa\end{matrix} \xrightarrow{NaOCl} \begin{matrix}-NH_2\\-COONa\end{matrix}$$

freie Säure Smp. 145°

A. W. Hofmanns Reaktion

(z. B. Acetamid Methylamin).

Über die neue Methode zur Darstellung substituierter Anthranilsäuren aus Isatinen mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak siehe D.R.P. 375616 XIV. 447, (1922/23).

[1] In den U.S.A. verwendet man es im großen Maßstabe zur Denaturierung von Alkohol.

[2] Die Straßenteerung absorbiert immer mehr die Rückstände der Steinkohlenteerdestillation. Wenn man das Anthracen vollkommen abdestilliert, dann erhält man ein „Straßenpech“, das sich wegen der Sprödigkei wenig für Automobilstraßen eignet. Anderseits hat die Nachfrage nach Chromisalzen zur Ledergerbung etwas nachgelassen, so daß die Abfall-Laugen der Anthracenoxydation nicht mehr so glatt aufgenommen werden Diese Dinge sprechen also für die *Friedel-Crafts*sche Anthrachinonsynthese.

Man stellt sowohl aus dem Anilin als aus der Anthranilsäure durch Umsetzung mit Chloressigsäure oder Chlorhydrin das N-Substitutionsprodukt her.

1. NH—CH_2—COOH — Phenylamidoessigsäure / Phenylglykokoll / Phenylglycin

Smp. 126—127°

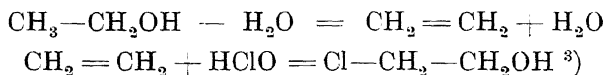
NH—CH_2—COOH, COOH — Phenylglykokoll-2-carbonsäure / Phenylglycin-o-carbonsäure

Smp. 198°

3. NH—CH_2—CH_2—OH — Phenylamidoäthanol (Oxäthylanilin)

Öl
Sdp. 286°

Die oben notierten Verbindungen werden glatt erhalten, wenn man die Chloressigsäure resp. den Chloräthylalkohol in Gegenwart säurebindender Mittel bei 100° in wässeriger Lösung auf Anilin oder Anthranilsäure einwirken läßt. Als Alkalien kommen Soda, Kalk, Kreide, Anilin u. n. a. in Betracht, und die Patente sind zahlreich. Daß man an Stelle der Chloressigsäure auch das Chlorhydrin verwenden kann, wurde von der *B.A.S.F.* gefunden und als Geheimverfahren ausgeübt[1]), bis während des Krieges das Verfahren durch Indiskretion bekannt wurde. Nach dieser originellen Methode, die übrigens auch heute nur in Ludwigshafen ausgeübt wird, stellt man das Chlorhydrin aus Äthylen und unterchloriger Säure dar[2]). Das Äthylen gewinnt man nach bekannten Verfahren durch pyrogene Zersetzung von Äthylalkohol über Tonscherben (Al_2O_3, vielleicht auch nach der alten Schwefelsäuremethode) und ferner durch Absorption von Äthylen aus Kokereigasen mittels hochaktiver Kohle (*Höchst* zahlreiche Patente 1919—23).

$$CH_3-CH_2OH - H_2O = CH_2=CH_2 + H_2O$$
$$CH_2=CH_2 + HClO = Cl-CH_2-CH_2OH$$ [3])

Die Umwandlung der drei Verbindungen 1, 2, 3 in Indoxylderivate resp. Dihydroindol (Indolin)[4])

—NH, CO, CH_2 resp. —NH, —CH_2, CH_2 Sdpkt. 221°

[1]) Vgl. D.R.P. 163043 (B.) VIII. 391. [2]) Chlorkalk + CO_2 + Äthylen.

[3]) Die Tatsache, daß die *B.A.S.F.* den Indigo aus Chlorhydrin herstellt, hat zu einer intensiven Nachkriegspropaganda geführt. Das gefährliche Senfgas, welches z. B. den Durchbruch bei Caporetto, Chemin des Dames und auch die schließliche Niederlage der deutschen Nordarmee in Flandern (1918) herbeiführte, wird aus Äthylen und Chlorschwefel erhalten. Da man in den Farbenfabriken das Essigsäureanhydrid aus Chlorschwefel und anderen Materialien herstellt, so ist es klar, daß Ludwigshafen in der Lage wäre, das Senfgas im Großen zu installieren. Die interessierten englischen und amerikanischen Farbenfabriken haben daher versucht, gewisse Paragraphen des Friedensvertrages so auszulegen, wie wenn Deutschland überhaupt keine chemische Industrie haben dürfe. (*Francis Garvan* in vielen Artikeln für die Chemical Foundation; *Lefebure*: The Riddle of the Rhine.)

[4]) Das Dihydroindol wird während der Schmelze zum Indoxylnatrium oxydiert, wobei Wasserstoff entweicht.

Auch die neuen und wissenschaftlich interessanten Darstellungsmethoden des Phenylglykokolls (resp. Cyanid) aus Anilin, Cyankalium und Formaldehyd können noch nicht abschließend beurteilt werden [1].

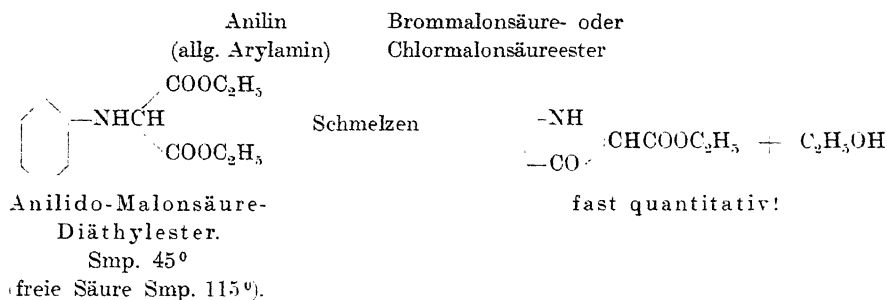
Die Fabrikation des Indigos hat in den Vereinigten Staaten von Nordamerika in jüngster Zeit (1925) eine neue Wendung genommen, indem bereits in größerem Maßstabe die Synthese aus Blausäure, Formaldehyd und Anilin an Stelle der Chloressigsäure-Anilinmethode getreten ist. Die Verwendung der Blausäure hängt in Amerika mit der bedeutenden Anwendung dieser Substanz als Insektenvertilgungsmittel zusammen. Es ist denkbar, daß die wasserfreie Blausäure und der billige Formaldehyd, erhalten nach verschiedenen Methoden (siehe z. B. *Friedländer* XIV, S. 1), erfolgreich mit der anderen Synthese in Wettstreit treten kann. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß der Preis des Amidoessigsäure-Restes keinen sehr bedeutenden Einfluß auf den Gestehungspreis des Indigos ausüben kann, weil die verschiedenen Ausgangsmaterialien bereits sehr tief im Preise sind. Es könnte sich hier nur um Bruchteile eines Frankens handeln, was im Endpreise sich nur noch in sehr geringem Maße ausdrücken kann.

Die Versuche von *R. Blank* [2], welche von Anilidomalonsäure oder deren Ester ausgehen, sind technisch nicht ausführbar:

Anilin (allg. Arylamin) + Brommalonsäure- oder Chlormalonsäureester

$$C_6H_5{-}NHCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{Schmelzen}} C_6H_4\begin{matrix}-NH\\-CO\end{matrix}>CHCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Anilido-Malonsäure-Diäthylester. Smp. 45° (freie Säure Smp. 115°).

fast quantitativ!

Die merkwürdige *Sandmeyer*sche Indigosynthese ist unter Cibarot G behandelt.

Verbesserungsmöglichkeiten des neuen Indigoschmelzverfahrens sind verschiedene möglich. Erstens kann man auch ohne Kaliumhydroxyd arbeiten, wie dies z. B. in Amerika fast durchweg geschieht, weil Kali zu teuer ist (die Do-Co. scheint mit Kali zu arbeiten).

Dann sollte es auch möglich sein, die Menge des Alkalis zu vermindern, da die großen Mengen unangenehm zu verarbeiten sind.

Zweierlei Schwierigkeiten waren es, welche sich dem künstlichen Indigo in den Weg stellten, nämlich rein sachliche und daneben persönlich-kaufmännische, und es ist nicht übertrieben, wenn behauptet wird, daß die unsachlichen ebenso viel Mühe machten wie die technischen.

Die technischen Schwierigkeiten bestanden, wie schon erwähnt, in den ungenügenden Ausbeuten, die zuerst von der *B.A.S.F.* soweit verbessert wurden, daß der Preis des Indigos unter jenen des Naturindigos fiel. Die Beobachtung der *D.G. u. S.Sch.-Anstalt* berührte nur noch

[1] Formaldehyd wird in großen Mengen für „Bakelite" verwendet und wird synthetisch hergestellt. Essigsäure und Chlor werden ebenfalls in beliebigen Mengen angeboten. Die „*Lonza*" in Visp fabriziert viel Essigsäure aus Acetylen nach *Grünstein* für die Indigofabrik in Monthey. Siehe z. B. D.R.P. 120105, VI. 530 (1899), *Farbwerke Mühlheim*, übertr. auf *B.A.S.F.*

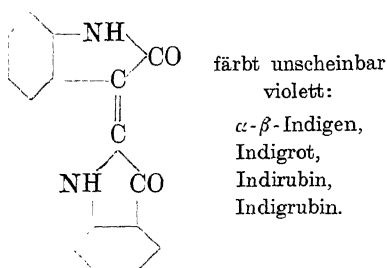
[2] Ber. **31**, 1812 (1898), D.R.P. 109416, V. 404 (1896).

das Verhältnis der beiden konkurrierenden Fabriken, da das Schicksal des Naturproduktes bereits entschieden war.

Große Schwierigkeiten machte am Anfange die richtige Aufarbeitung der Indoxylschmelze, da sich als Nebenprodukte unerwünschte Substanzen bildeten.

Vor allem das Isomere des Indigos, das Indirubin:

NH, CO, C, C, NH, CO

färbt unscheinbar violett:
α-β-Indigen,
Indigrot,
Indirubin,
Indigrubin.

Es bildet sich immer, wenn auch manchmal nur in kleiner Menge, bei der Oxydation von Indoxylschmelzen, besonders wenn diese stark verunreinigt sind.

Seitdem die Indigoschmelze aber bedeutend glatter verläuft und man kalt oxydiert, tritt die Indigorotbildung stark in den Hintergrund (siehe auch unter Indigorot, S. 432 und 455).

Die anderen Nebenprodukte sind weniger wichtig und stören das Färben kaum. Ein Teil der Verunreinigungen ist alkalilöslich und wird weggewaschen.

Dann bereitete auch die physikalische Struktur des reinen Indigos Unannehmlichkeiten, weil der krystallisierte synthetische Indigo sich durch die Gärungsküpe fast nicht in Lösung bringen ließ. Zahlreiche Patente wurden genommen, in welchen Zusätze zur Oxydationsmasse empfohlen wurden (Leim, Zucker usw.), die eine möglichst feine und amorphe Ausscheidung des Farbstoffs bewirken sollten. Mit der allgemeinen Einführung der Hydrosulfitküpe und noch mehr mit dem Erscheinen der löslichen Leukoverbindung des Indigos in haltbarer Form hat diese Frage an Bedeutung stark verloren (Indigo-Küpe, Indigoweiß usw.).

Man hätte annehmen dürfen, daß das künstliche Produkt von den Fachleuten gern gekauft worden wäre, und es ist überraschend, daß im Gegenteil der Indigo rein der *B.A.S.F.* an den meisten Orten mit dem größten Mißtrauen begrüßt wurde. Erstens glaubten die „Fachleute", in der Mehrzahl Färber ohne jede chemische Bildung, einfach nicht, daß man Indigo künstlich machen könne. Dann behauptete man, daß sich das Produkt nicht verküpen lasse, und lehnte es ab, die alte „gute" Gärungs- oder Eisenvitriolküpe aufzugeben. Auch setzte eine heftige Propaganda gegen das Kunstprodukt ein. Die Firma *Feuerlein* in Offenbach behauptete

in einem Schreiben, daß nur der Naturindigo echt sei und daß eine Mystifikation vorliege.

Ein weiteres trugen die Behörden bei, die nur schwer dazu zu bringen waren, den synthetischen Indigo als dem Naturindigo gleichwertig zu betrachten. Es mutet fast wie ein Scherz an, wenn man erfährt, daß der „Sachverständige“ der schweizerischen Militärdirektion den Direktoren der Tuchfabriken, welche künstlichen Indigo verwendeten, mit wichtiger Miene eröffnete, „daß eine schwerwiegende und außerordentliche Sache vorliege, die die bedenklichsten Konsequenzen habe“.

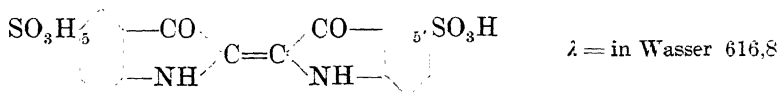
Es kann gesagt werden, daß heute die Stellung des künstlichen Indigos gesichert ist, und die Bemühungen, die während des Krieges gemacht wurden, die alte Indigokultur in Indien wieder zum Leben zu erwecken, dürfen als verfehlt betrachtet werden. Die Dinge liegen beim Indigo allerdings nicht so günstig wie beim Krapp, weil dieser bedeutend teurer war als der natürliche Indigo (2:1). Immerhin ist es ausgeschlossen, daß man Naturindigo in der Reinheit des künstlichen Produktes je wird zu 10 Fr. (100%) auf den Markt bringen können.

Die Produktion des Indigos war 1914 in den Händen der *B.A.S.F.*, *M. L. & Br.* und der *Gesellschaft für chemische Industrie.* Als die Alliierten die Werke der Deutschen wegnahmen, hoffte jeder, nun den Markt zu erobern. Besonders die Amerikaner richteten sich auf große Lieferungen ein, mit dem Ergebnis, daß mit dem Wiedererscheinen des deutschen Produktes eine große Überproduktion eintrat.

Die Indigoproduktion dürfte heute den Kulminationspunkt erreicht haben und mit ca. 10 Mill. kg 100%iger Ware (im Maximum) stabil bleiben, also die Menge des Alizarins fast um 4mal übertreffen. Der Wert beträgt ca. 100 Mill. Schweizerfranken (80 im Minimum), gegen ungefähr 120 Mill. vor dem Erscheinen des Kunstproduktes. Die Billigkeit des synthetischen Indigos, verbunden mit der einfachen Verwendbarkeit als käufliche Küpe, eingedickt mit Glucose, hat dem schönen und echten „König der Farben“ neue Gebiete erschlossen auf Kosten der nicht viel billigeren sauren Azofarbstoffe (Sulfoncyanin), sowie Alizarinblau, Anthracenblau usw.

Substitutionsprodukte des Indigos.

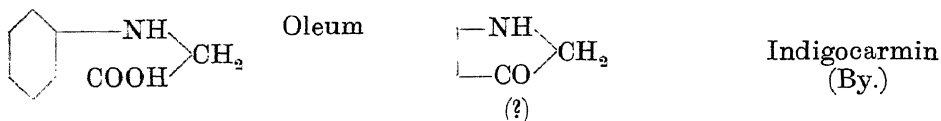
Das am längsten bekannte Indigoderivat ist die Mono- resp. Disulfosäure des Indigos:

```
SO3H 5  —CO         CO—   5 SO3H
            \      /
             C==C                 λ = in Wasser 616,8
            /      \
        —NH         NH—
```

Indigokarmin D oder Indigotin Ia.

Konstitution siehe *Ph. Schubart*: Ber. 34, 1860 (1901).

Man erhält die Sulfosäuren des Indigos sehr leicht beim Eintragen des trockenen Pulvers in Monohydrat, Verdünnen, Kalken und Umsetzen

in die Natronsalze. Ferner entstehen die Indigosulfonsäuren auch direkt aus Phenylglykokoll und Oleum:

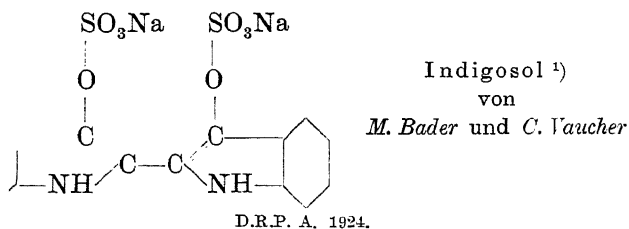
$$C_6H_5\left\langle \begin{matrix} NH \\ COOH \end{matrix} \right\rangle CH_2 \xrightarrow{\text{Oleum}} \left\langle \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} \right\rangle CH_2 \ (?) \quad \text{Indigocarmin (By.)}$$

B. Heymann: D.R.P. 63218, By. III. 283 und D.R.P. 68372, B. III. 280.

Das Indigocarmin bildet ein rotbroncierendes Pulver (daher der Name), das sich leicht in Wasser löst. Der Farbstoff färbt ein schönes lebhaftes Blau, das unerklärlicherweise außerordentlich lichtunecht ist, noch unechter als Anilinblau oder Patentblau. Es wird daher heute nur noch wenig verwendet.

Das Indigosol DH (Erfinder *Marcel Bader* und *Charles Vaucher*) ist das Natriumsalz der leukoindigo-schwefligen Säure von der Formel:

$$\begin{matrix} SO_3Na & & SO_3Na \\ | & & | \\ O & & O \\ | & & | \\ C & & C \\ -NH\diagup & C—C & \diagdown NH- \end{matrix}$$

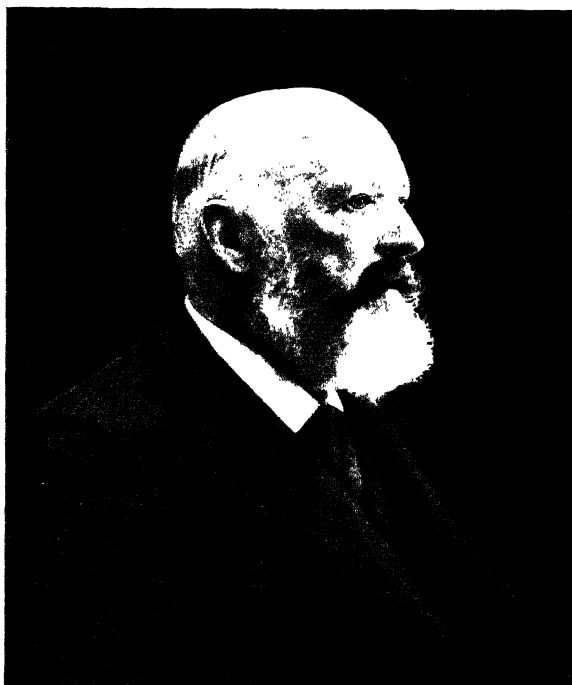
Indigosol [1]) von *M. Bader* und *C. Vaucher*

D.R.P. A. 1924.

Man gewinnt diesen interessanten Indigoabkömmling durch Addition von Chlorsulfonsäure-Pyridiniumsalz an den Leukoindigo, wodurch das Pyridinsalz der O-Schwefelsäureverbindung entsteht. Dieses wird darauf mit Natronlauge in Pyridin und obiges Natronsalz umgesetzt. Ferrichlorid oxydiert die Verbindung zu Indigo, wodurch sie für den Kattundruck wertvoll erscheint. Für Wolle dürfte die als Oxydationsmittel vorgeschlagene salpetrige Säure der Einführung etwas im Wege stehen. Das Indigosol bildet somit eine wertvolle Ergänzung des Leukotrops, welches das Ätzen des Indigos mit Alkalien erlaubt. Leukotrope (*B.A.S.F*) sind Sulfobenzylammoniumverbindungen, welche sich mit dem Leukoindigo zu gelben, leichtlöslichen Verbindungen addieren.

Bedeutend interessanter sind die Substitutionsprodukte des Indigos, bei denen ein oder mehr Wasserstoffatome durch Methyl, Brom oder Chlor ersetzt sind. Durch diese Substitutionen erhöht sich die Chlorechtheit des Indigos stufenweise, und auch die Nuance wird in den meisten Fällen (nicht immer) lebhafter.

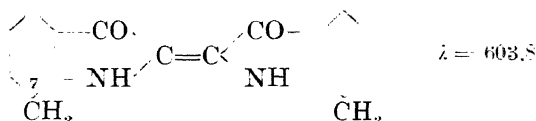
Unter den vielen möglichen Methylderivaten des Indigos hat nur eines geringe Bedeutung erlangt, nämlich der 7.7'-Dimethylindigo, der nach der *Baeyer*schen Methode aus Aceton und dem o-Nitrotolylaldehyd er-

---

[1]) Die Farbwerke *Durand & Huguenin* haben noch eine ganze Reihe von ähnlichen Leukosulfosäuren von Küpenfarbstoffen zum Patent angemeldet. *Friedländer* XV noch nicht im Druck. P.-Anmeldungen ausgelegt 1925. *Marcel Bader*: Chim. Ind., Frühling 1924; *Charles Vaucher* und *Marcel Bader*: ebendaselbst.

Adolf von Baeyer
1835 – 1917.

halten wird. Der Aldehyd entsteht nach den Patenten der *Societé des Usines du Rhône* durch Nitrieren von m-Tolylaldehyd und fraktionierte Krystallisation und Destillation der beiden Isomeren[1]). Das Patent wurde, wie die meisten dieses Gebiet betreffenden, auf die *Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning* übertragen. Der Erfinder ist der schon erwähnte *Koetschet*, der mit *Barbier* zusammen die interessante Synthese des o-Nitrophenyl-nitromethans aufgefunden hat (siehe S. 435).

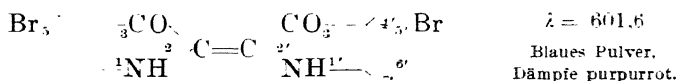
Der Dimethylindigo kann auch nach der Methode von *Sandmeyer* (siehe S. 455) erhalten werden, wenn man von o-Toluidin ausgeht, statt von Anilin. Der Farbstoff färbt etwas grünstichiger als Indigo, zieht ein wenig besser auf Textilfasern und ist chlorechter. Sein hoher Preis verhindert die allgemeine Anwendung, seitdem man erkannt hat, daß die Halogenindigos noch bessere Eigenschaften haben. Der Dimethylindigo kommt unter dem Namen Indigo G und T (*B.A.S.F.* und *M. L. & B.*) in den Handel:

$$\left.\begin{matrix}\diagup\diagdown\!-\!CO\\ \;_7\;-NH\diagup\\ CH_3\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}CO-\diagup\diagdown\\ NH\\ \qquad CH_3\end{matrix}\right.\qquad \lambda = 603{,}8$$

Die Halogenderivate des Indigos.

Indigo läßt sich unter gewissen Bedingungen sehr leicht halogenieren, und zwar ist die Abwesenheit von Wasser das erste Erfordernis.

Man erhält durch Behandeln von trockenem Indigo in Eisessig oder auch ohne Verdünnungsmittel mit Brom recht glatt den Dibromindigo[2]). Er färbt aus goldgelber Küpe alle Fasern rotstichiger blau[3]) und hat auch bessere Affinität zu Baumwolle als der gewöhnliche Indigo. Das Handelsprodukt heißt Indigo R. Chemisch ist der Farbstoff ein 5.5'-Dibromindigo:

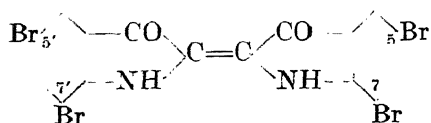
$$Br_5\;\left.\begin{matrix}{}_3CO\\ {}^1NH\end{matrix}\right\rangle{}^2C{=}C^{2'}\left\langle\begin{matrix}CO_{3'}-\diagup 4'\,5'\,Br\\ NH^{1'}-\diagdown\,6'\end{matrix}\right.\qquad \lambda = 601{,}6$$

Blaues Pulver.
Dämpfe purpurrot.

Rathgen: D.R.P. 128575 (M.) VI. 589; 144249 (M.) VII. 280; 145910 (M.) VII. 281; 149940 (M.) VII. 282; 149941 (M.) VII. 283; 149989 (M.) VII. 284; 154511 (M.) VII. 286; W. 2. 544 bis 552.

Höher bromierte Indigos werden nach der Entdeckung *Gadient Engis* erhalten, wenn man Brom auf Indigo in indifferenten Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Polychlorbenzol usw., bei höherer Temperatur mit Brom behandelt[4]). Dabei entsteht als Endprodukt der 5.5'.7.7'-Tetrabromindigo, der heute das wichtigste Halogenderivat des Indigos darstellt. So leicht es erscheint, die Bromierung von Indigo nach der Patent-

[1]) D.R.P. 113604, Soc. U. d. R., VI. 128 [W.] I. 457. [2]) *Rathjen*: D.R.P. 128575. VI. 589 (1900).
[3]) Dem Absorptionsspektrum nach färbt das Produkt etwas grüner als Indigo!
[4]) D.R.P. 193438 (Ciba) IX. 523; 208471 (Ciba) IX. 529.

schrift der *Gesellschaft für chemische Industrie* vorzunehmen, so große technische Schwierigkeiten bereitet die Ausführung im Fabrikbetriebe. Die Bromierungsgefäße bestehen aus Emaille, die Deckel entweder aus dem gleichen Material oder aus Kupfer, das rasch zerfressen wird. Die Ausbeuten sind quantitativ:

```
Br5'  —CO\        /CO —   5Br
           >C=C<
  7'  -NH/        \NH-   7
Br                        Br
```

$\lambda = 613{,}2$ in Xylol.
Blaues Pulver,
sublimiert in violetten Dämpfen;
H_2SO_4: blaugrün.

Der Tetrabromindigo, Cibablau 2 B, Indigo 4 B, Brillantindigo 4 B usw. färbt aus goldgelber Küpe etwas reiner als Indigo. Auch ist die Echtheit in jeder Beziehung jener des Indigos überlegen, wenngleich Indanthren nicht erreicht wird. Die Farbstärke ist molekular ziemlich genau die gleiche wie jene des unhalogenierten Produktes.

Die Bedeutung des Cibablau 2 B liegt aber gar nicht in seiner Echtheit, sondern auf färberischem Gebiete. Es hat eine viel größere Affinität zu allen Fasern als der Indigo. Während man, um tiefe Töne mit Indigo zu erhalten, verschiedene „Züge" aus der Küpe machen muß, ist es anderseits beim Tetrabromindigo nur nötig, einmal zu färben, da der gelbe Leukokörper fast so gut wie ein saurer Azofarbstoff auf Wolle auszieht. Nicht ganz so gut wird Baumwolle angefärbt. Durch die raschere Färberei, die auch viel geringere Verluste an Farbstoff bedingt, stellt sich Cibablau 2 B fast so billig wie Indigo.

Der Erfinder war zuerst der Meinung, daß man indifferente Lösungsmittel bei der Bromierung verwenden müsse, was auch *Rathjen* in seinem Patentanspruch annahm[1].

Man hat aber gefunden, daß, wie schon erwähnt, der Ausschluß von Wasser Grundbedingung ist, und daß man daher sehr viele Lösungs- und Suspensionsmittel verwenden kann.

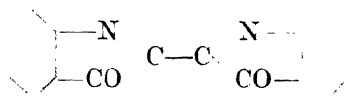
Es würde zu weit führen, sie alle anzuführen, da man seit dem Erlöschen der *Engi*schen Patente meist Nitrobenzol verwendet. Als Umgehungsverfahren kommen die merkwürdigsten Flüssigkeiten in Vorschlag, wie Dimethylsulfat, Sulfurylchlorid, Schwefelsäure, Eisessig-Essigsäureanhydrid, Chlorsulfonsäure u. a. m.[2]), sowie statt Flüssigkeit auch Kochsalz[3]).

Bei allen diesen Ansprüchen wird Wert darauf gelegt, daß man nicht in einem indifferenten Lösungsmittel arbeite, wie es *Engi* vorgeschlagen hat. Streng genommen handelt es sich um Erfinderpech, und die Umgehungsverfahren profitieren von einer Unachtsamkeit der ersten Erfinder.

Sehr interessant, und zum Teil auch technisch wichtig, sind die Beobachtungen von *Ludwig Kalb*, der gefunden hat, daß man den Indigo,

[1]) D.R.P. loc. cit.
[2]) Vgl. D.R.P. 205 699 (By.) IX. 537; 225 227 (M.) X. 382 u. a. m.
[3]) D.R.P. 224 204 (B.) X. :

wieder unter Ausschluß von Wasser, leicht zu dem Dehydroindigo oxydieren kann:

—N C—C N—
—CO CO—

Dehydroindigo aus Indigo mit PbO_2, $KMnO_4$ oder Br unter Wasserausschluß.

Die Beobachtungen von *Kalb* sind eine direkte Folge der *Willstätter*schen Arbeiten[1])!

Gibt mit Bisulfit eine Sulfosäure, die sich in wässeriger Lösung zum Teil direkt halogenieren läßt!

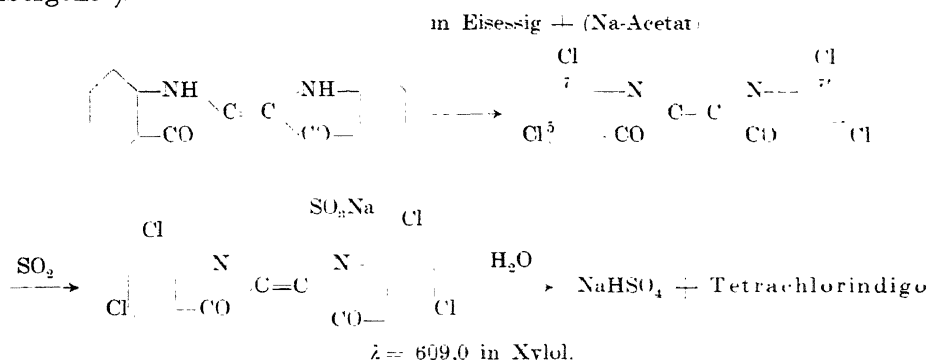
Dieser Dehydroindigo ist dadurch ausgezeichnet, daß er sich im Gegensatz zum Indigo außerordentlich leicht im Kern substituieren läßt, ja es ist auch möglich, Chlor einzuführen, welches nicht wie Brom auf Indigo einwirkt, sondern diesen zum größten Teile zerstört.

Man kann z. B. so verfahren, daß man trockenen Indigo in Eisessig und fein gepulvertem, geschmolzenem, wasserfreiem Natriumacetat bei 30° mit Chlor oder Brom behandelt. Man erhält nicht den Halogenindigo, sondern den Halogen-dehydroindigo. Dieser gibt mit Sulfit die Bisulfitverbindung des Halogenindigos, welche mit Säuren in den Indigo übergeht[2]).

in Eisessig + (Na-Acetat)

—NH C: C NH— ——→ Cl 7 —N C—C N— 7' Cl
—CO CO— Cl 5 CO CO Cl

$\xrightarrow{SO_2}$ Cl —N C=C N— SO_3Na Cl $\xrightarrow{H_2O}$ $NaHSO_4$ + Tetrachlorindigo
Cl —CO CO— Cl

$\lambda = 609.0$ in Xylol.

Nach dieser Methode sind auch höher halogenierte Derivate erhalten worden.

Der reine Oktachlorindigo ist aus der Tetrachlorphthalsäure nach *Heumann* synthetisiert worden.

Man stellt ferner auch Tetrachlorindigos aus dem 4.5-Dichlorbenzaldehyd (Smp. 73°) dar, welchen man nitriert und dann nach der *Bayer*schen Acetonmethode in den entsprechenden 5.6.5'.6'-Tetrachlorindigo überführt. Der Farbstoff färbt ein schönes rotstichiges Rotviolett, das sich durch sehr gute Eigenschaften auszeichnet und wahrscheinlich mit einem der Helindonviolett von Höchst identisch ist[3]). Sehr bemerkenswert ist, daß die Halogengruppe in 6-Stellung die Nuance stark

[1]) Ber. **42**, 3642 (1909): D.R.P. 216889 (*Kalb*) X. 358.

[2]) D.R.P. 237262 (*Oberreit*) X. 364 *B.A.S.F.* usf.

[3]) D.R.P. 254467, XI. 289 (1911).

nach Rot verschiebt, wie dies auch beim antiken Purpur und bei dem Küpenviolett der *B.A.S.F.* (siehe S. 453) der Fall ist[1]).

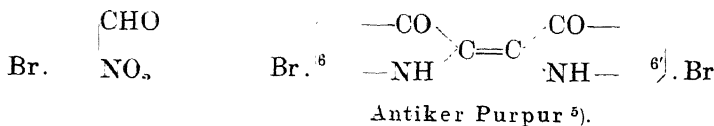
Verschiebt einerseits die Substitution der 6.6'-Stellung die Nuance sehr stark nach Rotviolett, so bemerkt man anderseits, daß Substitution der 4.4'-Stellung (oder ortho-Stellung zum CO) den Farbton sehr stark nach Grün verschiebt[2]). Die Substitution der 5.7.5'.7'-Stellung oder ortho- und para- zur NH-Gruppe hat ganz unerwarteterweise kaum einen Einfluß auf die Lichtabsorption.

In der Thioindigogruppe verschiebt auch die 5.7.5'.7'-Substitution nach Blau. Die Verschiebung ist gering (vgl. Helindonrot 3 B, S. 462).

Die Chlorindigos sowie die Penta- und Hexa-Halogenindigos, hergestellt durch Chlorieren des 4.4'-Dichlorindigo, färben mit etwas grünstichigerer Nuance als Indigo und haben sich wegen der guten Eigenschaften, die ganz analog jenen des Cibablau sind, Eingang in die Echtfärberei verschafft, wo sie mit den echtesten Produkten der modernen Chemie wetteifern[3]).

Handelsmarken sind u. a. Brillantindigo 4 G (Dichlor-Dibromindigo 4.5.4'.5'), Brillantindigo B = Tetrachlorindigo 5.7.5'.7' u. a., Brillantindigo 2 B (5.7.5'.7'-Dichlordibromindigo)[4]) u. a.

Es soll hier noch eines Bromindigos gedacht werden, der, obschon ohne praktische Bedeutung, dennoch außerordentlich interessant ist. *Paul Friedländer* hat in langjähriger Arbeit die Zusammensetzung des antiken Purpurs einwandfrei festgestellt (1908). Eine in der Färbermuschel Murex brandaris des Mittelmeeres befindliche Drüse enthält eine farblose Verbindung, die durch Luft und Licht in einen dunkelvioletten Farbstoff übergeht. Es ist *Friedländer* gelungen, diesen Farbstoff zu isolieren und zu zeigen, daß der 6.6'-Dibromindigo vorliegt. Man kann diesen Indigo aus dem p-Brom-o-Nitrobenzaldehyd nach der Acetonmethode von *Baeyer* erhalten; aber die Nuance bietet färberisch keine großen Vorteile (auch über die 4-Brom-2-amino-benzoesäure ist die Synthese möglich).

Br. CHO / NO_2 Br. 6 —CO—NH> C=C <CO—NH— 6'. Br

Antiker Purpur[5]).
Ber. 42, 765 (1909).

[1]) Siehe auch über 6.6'.5.5'-Dichlor-Dimethylindigo von *F. Kunckell* und *R. Lilling*: Journ. prakt. Chem. 66, 517, und über 6.6'-Dichlorindigo, D.R.P. 128727, VI. 571; Ber. 36, 3299 (1903) (über p-Chlor-o-Nitrobenzaldehyd).

[2]) Vgl. den 4.4'-Dibromindigo, D.R.P. 112400 (*Jansen*) V. 406.

[3]) D.R.P. 235631 (B.) X. 391. [4]) D.R.P. 234961 (B.) X. 390.

[5]) *O. N. Witt* hat in seinem großen Buche über die Technologie der Gespinstfasern die Geschichte des Purpurs auf Seite 17—20 erschöpfend behandelt. Er irrte aber, als er annahm, daß der Purpur blau gewesen sei und durch Überfärbung mit Kermes nach Blauviolett nuanciert wurde. Ein Pfund Purpurseide kostete unter *Diocletian* (301 n. Chr.) rund 1,5 kg Feingold (S. 19).

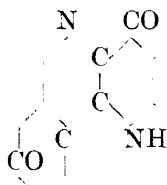
Der 6.6'-Dibromindigo färbt ein echtes, wenig lebhaftes Violett[1]), nicht, wie schon angenommen wurde, ein Rot. Dieser Farbstoff war der Purpur der Alten und wurde in großen phönizischen Färbereien, deren Muschelhaufen noch jetzt bei Jaffa bestehen, gefärbt.

Das Vorkommen eines indigoähnlichen Produktes im tierischen Körper bietet nichts Überraschendes, obschon das Auftreten eines Halogenderivates ungewöhnlich ist. Man hat schon oft bei Erkrankungen des Menschen Indigo im Harn nachgewiesen, der jedenfalls aus indoxylartigen Eiweißverbindungen entsteht, wie ja das Indol, Skatol u. a. als Eiweißbausteine im Körper nachgewiesen sind[2]).

Es scheint, daß auch andere Muscheln den antiken Purpur liefern können, wie Murex trunculus, Purpurea haemostona. Die Arbeiten *Friedländers* wurden, wie betont, mit Murex brandaris ausgeführt[3]).

Der 6.6'-Dichlorindigo (loc. cit.) scheint von der *B.A.S.F.* in kleiner Menge für Druckereizwecke fabriziert zu werden, nämlich der Indigo aus dem 2-Nitro-4-Chlorbenzaldehyd. Es ist ein schönes Violett von hervorragender Echtheit (Privatmitteilung) (Küpenviolett *B.A.S.F.*).

Mit den Halogenindigos schien eine Zeitlang das Gebiet erschöpft zu sein, bis die Untersuchungen *Paul Friedländers* zeigten, daß man neue und ganz unerwartete Resultate erzielen kann, wenn anderweitige Substitutionen vorgenommen werden. Sein Küpenrot oder Thioindigo soll etwas weiter hinten behandelt und vorerst die Indigoabkömmlinge besprochen werden, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten.

Die *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel*, welche zuerst den Tetrabromindigo (Cibablau 2B) in den Handel gebracht hatte, war es, die kurze Zeit darauf einige interessante Indigoabkömmlinge entdeckte. *G. Engi* fand, daß sich Indigo mit Benzoylchlorid in einen neuen Küpenstoff überführen läßt, dessen Konstitution von *Th. Posner* aufgeklärt wurde[4]).

Gelbes Pulver, sublimiert z. T. in gelben Dämpfen,
Xylol: gelb,
H_2SO_4: braunrot
Küpe: blaurot.

Bromiert: Marke G[5])

Cibagelb 3G (*Engi* und *Fröhlich*).

D.R.P.A. 247154, 247155, 248250; 246837 (bromiert).
F.P. 434828; 437181. IX. 292; X. 400.

Man erhält diesen Farbstoff, Cibagelb 3G, leicht, wenn man trockenen Indigo in Suspension in Nitrobenzol mit Benzoylchlorid behandelt unter katalytischer Mitwirkung von „Naturkupfer“ (= Blattkupfer).

Leider sind die Ausbeuten nicht befriedigend, da, wie man schon ohne weiteres aus der Formel ersehen kann, gar kein Indigoderivat vorliegt,

---

1) Die Nuance entspricht ziemlich genau dem Diaminviolett aus Benzidin — 2 × γ-Säure sauer gekuppelt.

2) Im Harn von Diabetikern tritt nach *E. Baumann* und *F. Tiemann* das Harnindican auf, welches eine Indoxylschwefelsäure ist ($C_8H_6NO_4S$). [C.] I. 1169 (1901).

3) *P. Friedländer* stellte seine Untersuchung mit 0,8 g reinem Farbstoff aus 12000 Schnecken an und hatte nach deren Beendigung noch 0,4 g davon übrig!

4) Ber. 59, 1827 (1926). Siehe auch *Engi*, Z. f. angew. Chem. 27, 144 (1914)

5) D.R.P. 246837 (Ciba) X. 400.

sondern ein Anthrachinonderivat, welches mit einem Acridon- und Acridinderivat kombiniert ist.

Nach *Homolka* entsteht zuerst ein fast farbloses Benzoylderivat, das dann unter Salzsäureentwicklung in ein neues Derivat übergeht, welches vielleicht eine ganz andere Verbindung ist (siehe *Th. Posner*, loc. cit.?). In dem D.R.P. 244226, X. 402 wird z. B. ein Additionsprodukt von Indigo und Benzoylchlorid erwähnt, das beim Sulfurieren mit Oleum unter Salzsäureentwicklung einen gelben Säurefarbstoff gibt. Man kann durch Verwendung der Indigoleukoverbindung die Ausbeute an Indigogelb 3 G etwas verbessern; aber der Farbstoff wird dadurch nicht billiger. Durch Bromieren in der 5fachen Menge trockenen Nitrobenzols und der doppelten Menge an Brom, nach der *Engi*schen Indigobromierungsmethode, entsteht ein Produkt, das 33% Brom enthält. Durch Verwendung von Chlor, das im Gegensatz zum Indigo hier nicht zerstörend wirkt, erhält man ein Chlorprodukt, das bis 16% Halogen enthält. Der neue Farbstoff färbt ein etwas röteres, schönes Gelb auf alle Textilfasern, und ist durch ganz vorzügliche Echtheiten ausgezeichnet (Cibagelb G)[1]. Mit Cibablau gemischt, erhält man mit den beiden Cibagelb Grüntöne von guter Reinheit und hervorragender Echtheit. Das Cibagelb ist ein Konkurrent des Flavanthrens und zieht im Gegensatz dazu gut auf Wolle und Seide. Der Farbstoff ist leider ziemlich schwach, denn um eine stark gelbe Färbung zu erhalten, braucht es 6 bis 8% Farbstoff. Die Halogenatome dürften in para-Stellung zum Stickstoffatom sein.

Man hat neben den Halogen- und Benzoylindigos noch eine Anzahl von Substitutionsprodukten hergestellt, die Nitro- und Amidogruppen enthalten. Diese Farbstoffe sind ohne technischen Wert und färben grün bis blaugrün. Das Einwirkungsprodukt von Phenylessigsäurechlorid auf Indigo ist carmoisinrot, aber ohne Küpencharakter. (*Engi* [Ciba]; z. B. D.R.P. 254684; Brit.Pat. 8421/1912 XI. 290ff. 7 Patente.

Auch der dimethylierte blaugrüne Amidoindigo ist bekannt, sowie diesen Indigos entsprechende Halogenderivate. Daneben sind eine große Zahl ähnlicher Verbindungen hergestellt werden, von denen nur der N-Dimethylindigo genannt sei, welcher stark basisch und in wässerigen Säuren löslich ist. Zum Schluß sei der 6.6'-Diäthylmerkaptanindigo erwähnt, der grünschwarz färbt[2].

Das einzige Amidoindigoderivat, das eine kleine technische Bedeutung erlangt hat, ist der 6.6'.5.5'-Diamido-dibrom-Indigo, welcher von *G. Engi* erfunden wurde und unter dem Namen Cibabraun R in den Handel kommt. Da nur die gute Waschechtheit gerühmt wird, scheint es mit den andern Echtheiten, besonders der Chlorechtheit, schlecht zu stehen[3].

Wir haben gesehen, daß die Einführung von Halogen die färberischen Eigenschaften des gewöhnlichen Indigos weitgehend verbessert. Es betrifft dies ganz besonders die Affinität zur Faser, sowie die Chlorechtheit. Auch die Nuance kann sich, wie wir bei den Dimethyl- und den 6.6'-Dichlorindigos gesehen haben, etwas verschieben, obschon sich die Töne, außer bei den Amidoindigos, meist zwischen Blau und Violett bewegen.

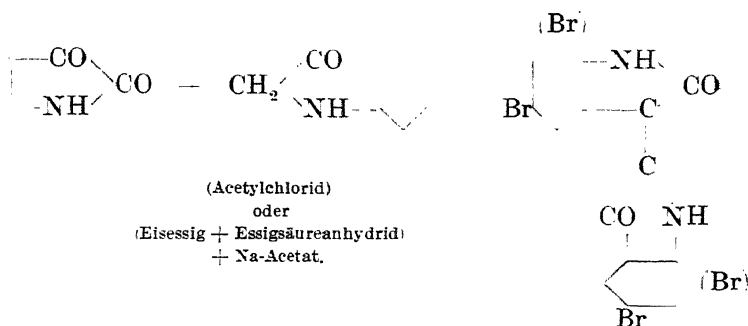
Durch Veränderungen im Indigomolekül, welche nicht die Benzolkerne betreffen, erfolgen weitgehende Farbverschiebungen, wie man am Cibagelb bemerkt, das allerdings vielleicht gar kein richtiges Indigoderivat mehr ist. Das am längsten bekannte indigoähnliche Produkt ist das schon auf S. 432 genannte Indigorot oder Indigrubin. Dieses entsteht z. B. aus Isatin und Indoxyl durch einfache Kondensation:

[1] D.R.P. 246837, X. 400 (1911). [2] D.R.P. 231334 (M.) X. 400.
[3] D.R.P. 221531, X. 399 (1909). Siehe auch die Zusammenstellung in *H. Truttwin*, Nr. 50ff., S. 91.

$$\left[\begin{array}{c}-CO \\ -NH\end{array}\right]CO = CH_2\left[\begin{array}{c}CO \\ NH\end{array}\right]$$

(Acetylchlorid)
oder
(Eisessig + Essigsäureanhydrid)
+ Na-Acetat.

(Br) Br —NH— CO —C— C CO NH (Br) Br

Cibaheliotrop B = Dibromderivat.

$\lambda = 579{,}5;\ 537{,}0;$ H_2SO_4: schwarz-grün

G. Engi (Ciba): D.R.P. 192682. IX. 533.

Das Indigorot hat als solches keinen technischen Wert, da es farbschwach ist und sich unter Umständen sogar ganz zersetzen kann. *Engi* hat nun beobachtet, daß durch Bromierung nach seiner Nitrobenzolmethode ein violetter Küpenfarbstoff entsteht, der reine Lilatöne aus gelboliver Küpe färbt. Ein ganz analoges, wie man sich ausdrücken darf, „nachempfundenes" Produkt ist das Helindonviolett B, welches ein bromiertes Methyl-Indigorot ist[1].

Das Isatin.

G. Engis Entdeckung des Cibaheliotrops (ein im übrigen wenig bedeutender Farbstoff) gab dennoch Veranlassung, zu vielen Versuchen, um Isatin technisch zu gewinnen. Zwar gelingt es verhältnismäßig leicht, durch Oxydation von Indigo Isatin in ziemlich guter Ausbeute zu fabrizieren; doch war es erwünscht, daß bei dem hohen Preise des Indigos eine möglichst glatte Darstellungsmethode gefunden würde. Die älteren Oxydationsmethoden, die mit Chromsäure oder Salpetersäure arbeiteten, wurden zwar verbessert, aber keine der vorgeschlagenen Arbeitsweisen schien befriedigend.

Erst durch *T. Sandmeyers* bemerkenswerte Indigosynthese ist es gelungen, Isatin wirklich praktisch zu fabrizieren. Die *Sandmeyer*sche Indigogewinnung scheint mir eine der bedeutendsten Leistungen auf dem ganzen Farbengebiete, und vielleicht gerade deshalb um so lehrreicher, weil sie trotz aller Genialität heute für die Indigogewinnung ohne jede technische Bedeutung ist.

Trotzdem soll sie hier etwas ausführlicher besprochen werden. *T. Sandmeyer* erhielt von seiner Geschäftsleitung den Auftrag, eine gute Indigosynthese aufzufinden, einen Auftrag, dessen sich der Erfinder in höchst origineller Weise unterzog. Er fand sogar zwei neue Darstellungsweisen, von denen die eine vorerst ohne praktische Bedeutung war, während die andere in der Tat eine Zeitlang großes technisches Interesse erweckte.

[1]) D.R.P.A. versagt: F. 29184, X. 406 (1911).

Sandmeyer hat den Werdegang seiner Arbeit selbst in der Zeitschrift für Farben und Textilchemie (1903), S. 129 genau beschrieben, und ich habe die experimentellen Daten a. a. O. gegeben (G.O.d.F.).

Sandmeyers Synthese weicht vollkommen von allen bis dahin beschriebenen Darstellungsarten ab und verläuft nach folgenden Reaktionsgleichungen.

Zuerst wird aus Anilin und Schwefelkohlenstoff das Thiocarbanilid von *A. W. Hofmann* hergestellt, eine Reaktion, die quantitativ verläuft. Diese längst bekannte Verbindung wird nun mit Bleioxyd oder basischem Bleicarbonat entschwefelt und gleichzeitig Blausäure angelagert, eine Reaktion, die zum Hydrocyan-Carbodiphenylimid führt und wie die erste Gleichung quantitativ verläuft. Darauf reduziert man das Imid, indem man es mit Ammoniumpolysulfid behandelt, wodurch ein Thioamid entsteht, welches sich durch die Leichtigkeit auszeichnet, mit welcher es in das α-Isatinanilid übergeführt werden kann:

I. NH_2 ... CS_2 → NH—CS—NH ... + H_2S

Smp. 151°.

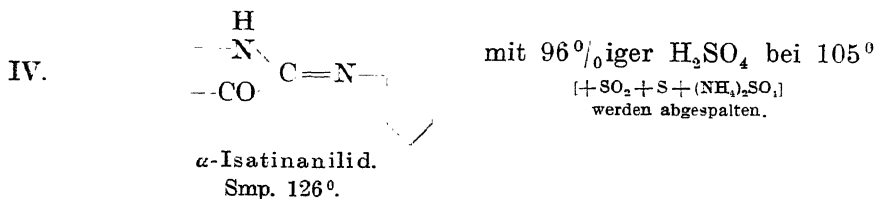
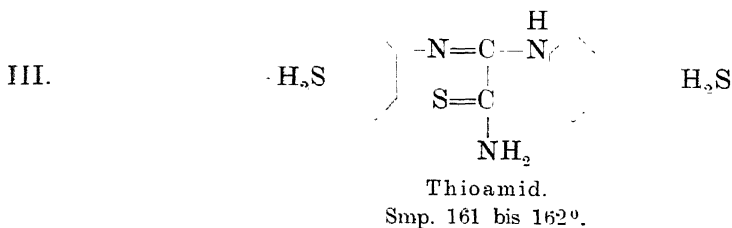
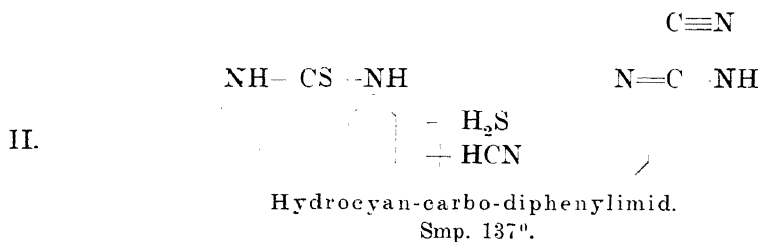
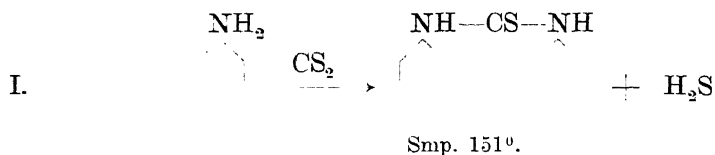
II. NH—CS—NH ... − H_2S + HCN → N=C(C≡N)—NH

Hydrocyan-carbo-diphenylimid.
Smp. 137°.

III. + H_2S ... —N=C—N(H)— / S=C—NH_2 ... H_2S

Thioamid.
Smp. 161 bis 162°.

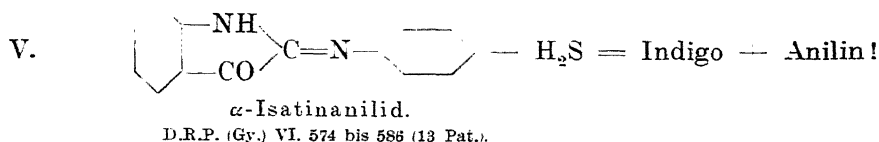
IV. —N(H)— / —CO— C=N— ... mit 96 %iger H_2SO_4 bei 105° [+ SO_2 + S + $(NH_4)_2SO_4$] werden abgespalten.

α-Isatinanilid.
Smp. 126°.

Die vierte Gleichung verläuft höchst überraschenderweise wie die drei andern ebenfalls sozusagen quantitativ, und auch die letzte Stufe der

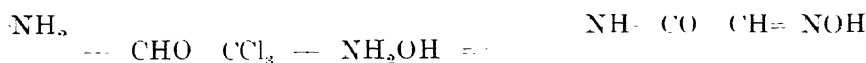
Synthese, die Reduktion zum Indigo, läßt nichts zu wünschen übrig:

V. $C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C{=}N{-}C_6H_5$ — H_2S = Indigo — Anilin!

α-Isatinanilid.

D.R.P. (Gy.) VI. 574 bis 586 (13 Pat.).

Sandmeyer hat auch gefunden, daß man zuerst das α-Thioisatin herstellen und darauf dieses mit Sodalösung in den Indigo überführen kann. Der auf diesem originellen Wege erhaltene Indigo stellte sich auf nur 10,80 Fr., und man hoffte in Basel, daß man damit erfolgreich konkurrieren könne, um so mehr, als sich der Farbstoff wegen seiner außerordentlich fein verteilten Form leicht aus der Waid- und Eisenvitriolküpe verarbeiten ließ[1]). Da aber gerade um jene Zeit, es war anfangs 1900, die *B.A.S.F.* und *Meister Lucius & Brüning* mit neuen und billigeren Verfahren herauskamen, konnte sich trotz anfänglicher Erfolge das *Geigy*sche Produkt unmöglich behaupten. Die Patente wurden daher auf die *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel übertragen, die, wie oben erwähnt, Interesse für billiges Isatin hatte. Das α-Isatinanilid wird nämlich durch verdünnte Säuren spielend in Anilin und Isatin hydrolysiert.

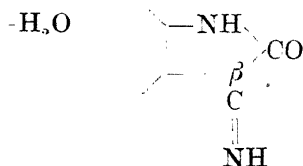
Diese elegante Darstellungsweise des Isatins war bis 1919 die beste und billigste Herstellungsmethode, und es war wieder *T. Sandmeyer*, der als letzte seiner vielen Arbeiten eine neue und noch einfachere Synthese auffand. Diese fußt auf einer Beobachtung, die er schon anläßlich der Indigoarbeiten Ende der 90er Jahre gemacht hatte, und besteht darin, daß man aus einem aromatischen Amin (Benzol, Naphthalin geht nicht!) mit Chloral und Hydroxylamin das Isonitroso-Acetanilid herstellt:

$$C_6H_5NH_2 + CHO\cdot CCl_3 + NH_2OH = C_6H_5NH\cdot CO\cdot CH{=}NOH$$

Smp. 175°. Isonitrosoacetanilid.

Helv. Chim. acta II. 234 (1919) und D.R.P. 313725 (Gy.) XIII. 448; 320647 (Gy.) XIII. 449.

Diese Reaktion verläuft in wässeriger Lösung mit fast allen Benzolaminen quantitativ.

Durch bloßes Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus diesen Isonitrosokörpern ein Isatin-β-Imid, z. B.

$$-H_2O \quad C_6H_4\langle{}^{NH}_{\beta C(=NH)}\rangle CO$$

[1]) Siehe die D.R.P. 113980, 113981; 115169; 115464, 115465, 116563, 119280; 119831; 123887, 125916; Frd. VI. 573 ff.

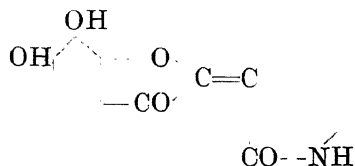
eine Reaktion, die nur dann versagt, wenn gleichzeitig Sulfuration eintritt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt direkt das reine Isatin aus, indem Ammoniumsulfat abgespalten wird. *Sandmeyer* hat eine sehr große Zahl zum Teil neuer Isatine nach dieser Synthese erhalten; aber es ist ihm trotz unzähliger Versuche nicht gelungen, aus dem Imid oder dem Isatin, Indigo in befriedigender Ausbeute zu erhalten (persönliche Mitteilung Dr. *T. Sandmeyers*). Isatine werden heute nur noch nach dieser Methode fabriziert und haben neben den Isatin-α-Aniliden eine ziemliche Bedeutung erlangt (siehe weiter hinten).

Schwefelhaltige Indigofarbstoffe und indogenide Farbstoffe aus Isatin und seinem Anilide.

Die interessanten Beobachtungen *G. Engis*, sowie anderer Forscher, hätten kaum die neuen und wertvollen Resultate gezeitigt, wenn nicht um die gleiche Zeit *Paul Friedländer* ganz neue Bahnen beschritten hätte. *Friedländer*, der Erfinder des antiken Purpurs, machte die wichtige Entdeckung, daß durch Substitution des Stickstoffatomes (resp. der NH-Imidogruppe im Indigo) durch Schwefel ein neuer Indigo entsteht, der gegen alles Erwarten ausgezeichnete färberische Eigenschaften aufweist. Man hätte vermuten dürfen, daß der Ersatz der NH-Gruppe durch die S-Gruppe den Farbstoffcharakter sozusagen aufhöbe, und das, was man bis dahin über Indigo und ähnliche Verbindungen wußte, ließ nicht vermuten, daß durch die obenerwähnte Substitution ein technisch interessantes Resultat entstünde. Die bekannten Verbindungen, die einen negativen Effekt voraussehen ließen, sind u. a. der Ketoindigo

```
-CO          CO--            —CO          CO
    C==C                        C    C
 O           O               —CO—NH  NH—CO—
   Keto-Indigo                  Carbindigo
```

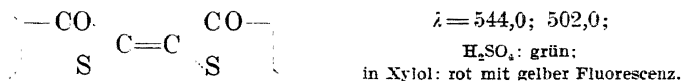
eine Verbindung, die schon 1899 von *Gabriel* und *J. Colmann* erhalten wurde[1], sowie der allerdings nicht ganz analoge Carbindigo. Beide sind färberisch unbrauchbar, wie auch das sogenannte Gallorubin von *Friedländer* und *H. Rüdt*[2]), welches zwar ein Beizenfarbstoff, dagegen kein Küpenfarbstoff ist.

```
        OH
   OH        O
                C==C
        —CO
                   CO--NH
```

Gallorubin aus Dioxycumaron und Isatin (färbt mit Al-Beize rotbraun)
Ber. 29, 1751 (1890); 37, 827 (1904).

[1]) Ber. 33, 996 (1900). [2]) Ber. 29, 1994 (1896).

Der von *Friedländer* erhaltene Thioindigo, genauer bezeichnet (NH)-Thioindigo, ist im Gegensatz zu obigen Verbindungen ein richtiger Küpenfarbstoff, der gute Affinität zur Faser zeigt und eine sehr schöne rote Nuance aufweist. (Etwas blauer als Alizarin-Blaustich.)

—CO   CO—
   C=C
S   S

$\lambda = 544{,}0;\ 502{,}0;$
H_2SO_4: grün;
in Xylol: rot mit gelber Fluorescenz.

(NH)-Thioindigo von *Paul Friedländer*

Kalle: D.R.P. 188702, VIII. 481; 192075, VIII. 1371; 194237, VIII. 1373; 194254, VIII. 1375; 197150, IX. 635; 198864, IX. 578; 205324 (B.) IX. 575.

Die Synthese dieser Verbindung verläuft wie jene des gewöhnlichen Indigos. Man stellt zuerst aus der Anthranilsäure mit der *Sandmeyer*schen Reaktion (Xanthogenat) die Thiophenol-o-carbonsäure dar. (Diese wird leider immer Thiosalicylsäure genannt, eine ganz ungenügende Bezeichnung!)[1])

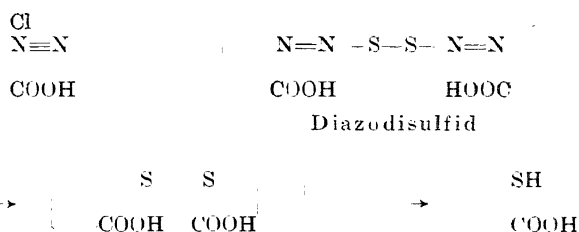
—NH_2 —SH
—COOH   —COOH

Thiophenol-o-carbonsäure
(Thiosalicylsäure falsche Bezeichnung!)
Ber. 39. 1060 (1906); Ann. 351. 390.

Die Thiophenol-o-carbonsäure kann auch aus der Diazoanthranilsäure mit Polysulfiden dargestellt werden

Cl
N≡N
COOH

N=N —S—S— N=N
COOH   HOOC
Diazodisulfid

→ S S
COOH COOH
→ SH
COOH

oder auch mit Thioglykolsäure direkt zur Phenylthioglykol-o-carbonsäure

Cl
N≡N
COOH

$SHCH_2COOH$ →

S—CH_2—COOH
COOH
+ N_2

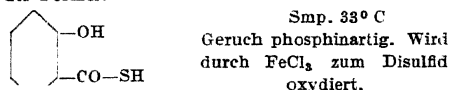
D.R.P.A. (K.) 32070 (*Kalle*) VIII. 474; D.R.P. 181658 (*Kalle*) VIII. 477; D.R.P. 194040 (K.) VIII. 1370 und Patente loc. cit.

oder mit Rhodankalium und Rhodankupfer über die o-Rhodanbenzoesäure mit Hilfe von Trichloräthylen.

D.R.P. 210644 (B.) IX. 552.

[1]) Thiosalicylsäure von der Formel:

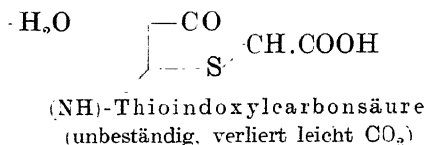
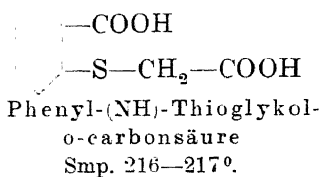
—OH
—CO—SH

Smp. 33° C
Geruch phosphinartig. Wird durch $FeCl_3$ zum Disulfid oxydiert.

D.R.P. 365212 XIV. 1236 *(Heyden)*.

wird erhalten, wenn man Salicylsäurechlorid (aus Salicylsäure + Thionylchlorid z. B.) oder Acetyl-Salicylsäurechlorid (Aspirinchlorid) auf eine alkoholische Sulfhydratlösung einwirken läßt.

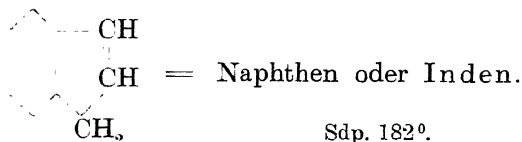
Diese Thiophenol-o-carbonsäure gibt, wie das entsprechende Aminoderivat, mit Chloressigsäure ein Glykokollderivat, das man korrekt als Phenyl-(NH)-Thioglykol-o-carbonsäure bezeichnet. Diese Verbindung

—COOH · $-H_2O$ · —CO CH.COOH
—S—CH_2—COOH · —S

Phenyl-(NH)-Thioglykol-o-carbonsäure Smp. 216—217°. · (NH)-Thioindoxylcarbonsäure (unbeständig, verliert leicht CO_2)

läßt sich sehr leicht in die entsprechende (NH)-Thioindoxylcarbonsäure überführen. Als wasserabspaltendes Mittel kommen wie bei der Indigoschmelze Alkali, Natriumoxyd, Natriumamid, aber auch Chlorsulfonsäure in Betracht. Ja, man kann sogar, wie *G. Engi* gezeigt hat, durch bloßes Erhitzen oder mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat, ferner mit aromat. Kohlenwasserstoffen, z. B. Nitrobenzol, die Wasserabspaltung bewirken[1]).

Technisch stellt man das Oxythionaphthen wie folgt dar. Man mischt 26,5 kg Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit 33 kg Ätznatron auf die innigste Weise derart, daß man die Substanzen in einer Kugelmühle oder sonstigen Apparatur vollkommen staubfein mahlt. Das Mahlprodukt wird in einen starken eisernen Kessel eingefüllt und zuerst von außen mit einem Dampfmantel auf 120° erhitzt. Darauf bläst man in die Masse trockenen Dampf, bis der Druck 2 Atm. beträgt und stellt die Dampfzufuhr ab. Die Temperatur steigt von selbst innerhalb 20 Minuten auf 190/95°. Man läßt die Schmelze 2 Stunden auf dieser Temperatur und entleert nach dem Erkalten. Das Reaktionsprodukt soll pulverig sein. Es wird in Eisenfässern aufbewahrt oder gelöst und die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute ist gegen 100% der Theorie.

Friedländer[2]) hat sich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft über die Nomenklatur derartiger Verbindungen geäußert und für das (NH)-Thioindoxyl resp. die oben notierte Carbonsäure den wissenschaftlich ganz korrekten Namen 3-Oxy-1-Thionaphthen-2-carbonsäure vorgeschlagen, indem er das Naphthen als Grundsubstanz betrachtet:

CH
CH = Naphthen oder Inden.
CH_2 Sdp. 182°.

In der Erwägung, daß den meisten Chemikern die Konstitution des Indoxyls geläufiger ist als jene der Naphthene, werde ich den Namen (NH)-Thioindoxyl vorziehen, der auch oft von *P. Friedländer* gebraucht wird.

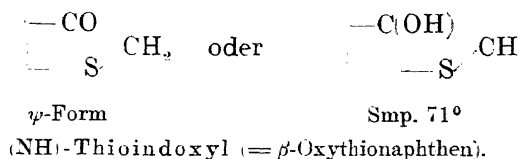
[1]) D.P.R. 187586, VIII. 486 u. ff. Zusatz-Patent. Im allgemeinen kondensiert man Thioglykoll-o-carbonsäuren mit alkalischen Mitteln, Thioglykolle aber mit sauren, z. B. SO_3HCl, H_2SO_4 usw.

[2]) Ber. 41, 722 (1908).

Die (NH)-Thio-Indoxylcarbonsäure verliert beim trockenen Erhitzen, oder wenn man sie in Lösungsmitteln auf Temperaturen von ca. 200° bringt, leicht Kohlensäure und geht dabei in das (NH)-Thioindoxyl über (β-Oxythionaphthen):

—CO CH$_2$ oder —C(OH) CH
—S —S

ψ-Form Smp. 71°

(NH)-Thioindoxyl (= β-Oxythionaphthen).

Diese Verbindung ist viel beständiger als das Indoxyl und kann durch energische Oxydationsmittel zum (NH)-Thioindigo verwandelt werden. Als Oxydationsmittel kommen Ferricyankalium, NaOH + S, $FeCl_3$ (Luft, Bichromat, Nitrokohlenwasserstoffe) u. a. in Frage; aber es sind noch viele andere vorgeschlagen worden[1]).

—CO C=C CO—
—S S

λ = 544,0; 502,0
in Xylol
H_2SO_4: grün.

(NH)-Thioindigo (*Friedländer* 1905)
sublimiert in blauroten Dämpfen, Küpe schön gelb.
D.R.P. 194237, VIII. 1373 (1907); Ber. 39, 1060 (1906); Ann. 351, 390.

Thioindigo verküpt sich auch mit Schwefelnatrium (Na_2S) wie auch fast alle Thioindigoähnliche Küpenfarbstoffe. Sie verhalten sich wie gewöhnliche Schwefelfarbstoffe und können zusammen mit diesen gefärbt werden.

Die interessanten Eigenschaften des (NH)-Thioindigos veranlaßten eine förmliche Jagd auf diesem Gebiete, und es würde zu weit führen, wenn ich alle Patente und Ansprüche auf diese Farbstoffklasse behandeln wollte. Der Farbstoff ist nicht nur sehr lebhaft in der Nuance, sondern auch gut licht-, chlor- und waschecht und bedeutet einen großen Fortschritt auf diesem Gebiete, der nur deswegen nicht ganz zum Ausdruck kam, weil um jene Zeit die Anthrachinonküpenfarbstoffe ebenfalls entwickelt wurden, die sich durch noch bessere Eigenschaften auszeichnen. Die Derivate, welche aus dem schwefelhaltigen Produkte hergestellt wurden, sind jenen des gewöhnlichen Indigos ganz analog.

Durch Bromieren nach der Methode von *G. Engi* erhält man das 5.5′-Dibromderivat (Br in para-Stellung zum S-Atom). Der Farbstoff ist ein schönes Bordeaux, das unter dem Namen Cibabordeaux B[2]) (λ = 555,5, 512,8) in den Handel kommt. (Küpe: orange; H_2SO_4: gelbgrün.)

Das 6.6′-Dichlorprodukt des Thioindigo wurde unter dem Namen Cibarot B in den Handel gebracht, aber dieser Farbstoff ist heute durch

---

[1]) Meistens oxydiert man mit feinverteiltem Schwefel und NaOH bei 90—100°. Sehr gute Methode.

[2]) D.R.P. 225132, IX. 1194.

das Dimethyl-Dichlorprodukt[1]. das Cibarosa oder Helindonrosa B, (Thioindigorosa B) ersetzt ($\lambda = 542$, 501 in Xylol). Durch Einführung der Methoxygruppe und der Chlorgruppe entsteht der 5.5'.4.4'.7.7'-Dichlordimethyldimethoxy-(NH)-Thioindigo, der ein schönes Violett färbt, das Helindonviolett BB oder Thioindigoviolett 2B[2]. Die Äthoxygruppe in 6.6'-Stellung verschiebt den Farbton nach Orange (Helindonorange R, $\lambda = 577,5$, 530,2, 490,5)[3], während die $S—C_2H_5$-Gruppe in gleicher Stellung einen sehr schönen Scharlach erzeugt: Helindonscharlach S, Thioindigoscharlach S ($\lambda = 535,3$). Dieser Farbstoff ist sehr farbkräftig, dagegen sehr lichtunecht und daher ohne Bedeutung[4].

Das Helindonrot 3B entsteht in guter Ausbeute aus o-Toluidin nach folgendem Reaktionsschema:

CH_3, NH_2 —(Eisessigsäureanhydrid)→ CH_3, $NH.CO.CH_3$ —(Chlorkalk in verdünnter Essigsäure)→ CH_3, $NH.CO.CH_3$, Cl —(Verseifung mit NaOH 120°)→

CH_3, NH_2, Cl —(Diazotierung + Xanthogenat)→ CH_3, $S—CS—OC_2H_5$, Cl —(Verseifung mit alkoholischem Natron)→

CH_3, SH, Cl —(Chloressigsaures Natron)→ CH_3, $S—CH_2—COOH$, Cl —(Chlorsulfonsäure bei 5—25° während 25 Minuten)

2-Methyl-4-Chlor-Thioglycolsäure Smp. 122°.

CH_3 S C=C CO CO CH_3 Cl Cl

λ in Xylol: 562; 520,7;
H_2SO_4: grasgrün.

Helindonrot 3B. Küpe gelb.
D.R.P. 208343; 241910; 245631 IX. 579 u. loc. cit.[5]
= Indanthrenviolett R. H. (J. G.) *Truttwin* S. 127
5.5'-Dichlor-7.7'-Dimethyl-Thioindigo.

Das Helindonrot 3B färbt ein schönes rotstichiges Violett von hervorragenden Echtheiten.

[1] D.R.P. 239094, X. 491; 6.6'-Dichlor-4.4'-Dimethyl- bis Thioindigo aus Chlornitrotolylsäure $CH_3 : Cl : COOH : NO_2 = 3 : 5 : 2 : 1$.
Der Farbstoff ist nicht einheitlich und daher unreiner als das Hydronrosa (s. S. 463). Das Oxythionaphthen wird mit $FeCl_3$ oder NaOH + S oxydiert.

[2] D.R.P. 241910 (K.) X. 502; 245544, X. 507.

[3] D.R.P. 239090 (K.) X. 485.

[4] D.R.P. 239089 (K.) X. 482.

[5] Vergleiche die Methode über die p-Chlor-o-tolylsulfoxydessigsäure. Pat. loc. cit.

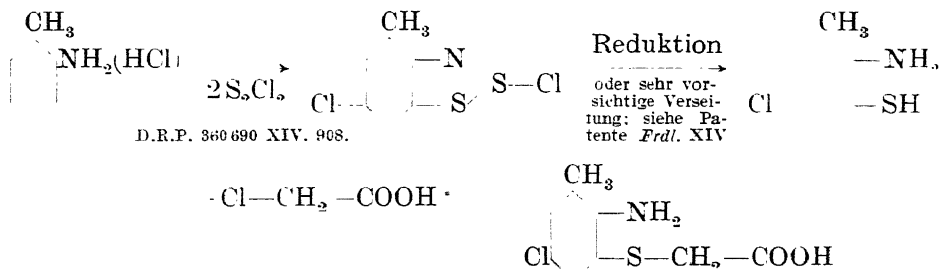
Die oben zitierten Patente[1]) umfassen viele der Thioindigoderivate, und die darin beschriebenen Küpenfarbstoffe werden alle in der Weise erhalten, daß die verschiedenen Thioglykol-o-carbonsäuren mit Chlorsulfonsäure bei 0—20° C je nach der Glykolsäure direkt zum Indigo dehydriert werden, wobei aber, nicht wie bei der Darstellung des Indigocarmin nach der Methode von *B. Heymann* (loc. cit., S. 448) die Indigosulfosäure, sondern der Farbstoff entsteht. Dauer der Reaktion 15—40 Minuten. Eine vollkommene Zusammenstellung der verschiedenen fast unübersehbaren Produkte findet man in *Friedländer*, Bd. 10, S. 452—461 und nachfolgend, die Patente in extenso. Siehe auch *Truttwin* S. 112 ff.

Bemerkenswert sind die ganz vorzüglichen Ausbeuten bei dieser Reaktion, die nur beim eigentlichen Thioindigo wegen leichter Sulfuration nicht ganz befriedigen[2]). Die Patente wurden z. T. in den Farbstoffwerken von Höchst ausgearbeitet und durch Vereinbarung auf die Patentinhaberin des ersten Thioindigorotpatentes (*Kalle* in Biebrich a. Rh.) übertragen. Aus diesem Grunde kommt es, daß sowohl *Kalle* als *Höchst* die identischen Farbstoffe unter der Sammelbezeichnung „Thioindigo ...“ und „Helindon ...“ in den Handel bringen.

Die Herstellung der (NH)-Thioindigofarbstoffe wurde auch auf etwas anderem als dem eben beschriebenen Wege realisiert. Es gelingt die S-Gruppe auf eine originelle Art in das Benzolmolekül einzuführen, indem man auf Arylamine Chlorschwefel, S_2Cl_2, einwirken läßt. Dadurch entstehen Thiokörper, welche durch Reduktion oder Verseifung in Thiophenole übergehen. Das erhaltene Thiophenol wird mit Chloressigsäure in die Thioglykolsäure übergeführt. Diese wird diazotiert und nach der *Sandmeyer*schen Reaktion in das Nitril übergeführt, worauf dieses mit Schwefelsäure oder Na_2S zur Carbonsäure verseift wird. Die Carbonsäure liefert unmittelbar das Oxythionaphthen, welches darauf durch schwache Oxydationsmittel, wie z. B. Kupfervitriol, Ferricyankalium oder S + NaOH in den Farbstoff übergeführt wird[3]). Die untenstehenden Formeln geben das Reaktionsschema zur Herstellung des schönen Hydronrosa von Dr. *Herz-Cassella* an.

CH_3 / $NH_2(HCl)$ — $2\,S_2Cl_2$ → CH_3 / —N / Cl— / —S / S—Cl — Reduktion → (oder sehr vorsichtige Verseifung; siehe Patente *Frdl.* XIV) CH_3 / $—NH_2$ / Cl / —SH

D.R.P. 360690 XIV. 908.

$Cl—CH_2—COOH$ → CH_3 / $—NH_2$ / Cl / $—S—CH_2—COOH$

[1]) D.R.P. 241910 und 243087 (K.). Zusatz von Nitrobenzol: X. 502. X. 504. D.R.P. 239094 (K.) X. 491 von Gelbrot bis Grünblau und Violett!

[2]) Wichtig ist, daß man die erhaltene Thioindigolösung auf Eis gieße, auswasche und mit kochendem Wasser und verdünntem NaOH sorgfältig neutralisiere. Ausbeuten: ca. 85% Th.

[3]) Der Ringschluß erfolgt im Gegensatz zum Cibarosa (S. 462) ausschließlich mit der o-ständigen COOH-Gruppe, wodurch sehr reine Farbtöne entstehen.

Diazotieren „*Sandmeyer*“ ⟶ mit CuCN

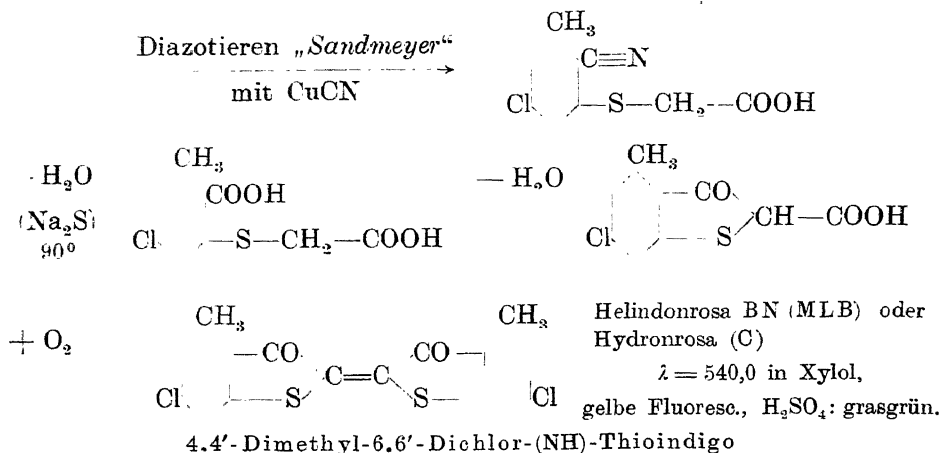
CH_3 C≡N Cl —S—CH_2—COOH

$\cdot H_2O$ (Na_2S) 90° CH_3 COOH Cl —S—CH_2—COOH

$-H_2O$ CH_3 —CO —S >CH—COOH Cl

$+O_2$ CH_3 —CO —S> C=C <CO— S— CH_3 Cl Cl

Helindonrosa BN (MLB) oder Hydronrosa (C)
$\lambda = 540{,}0$ in Xylol,
gelbe Fluoresc., H_2SO_4: grasgrün.

4.4′-Dimethyl-6.6′-Dichlor-(NH)-Thioindigo

Vgl. D.R.P. 367493, 371258, XIV. 922 3. Die Nuance ist rhodaminrot; die Küpe grüngelb.
Siehe auch D.R.P. 239094, X. 491; D.R.P. 241910 X. 502 und *Truttwin* S. 127.

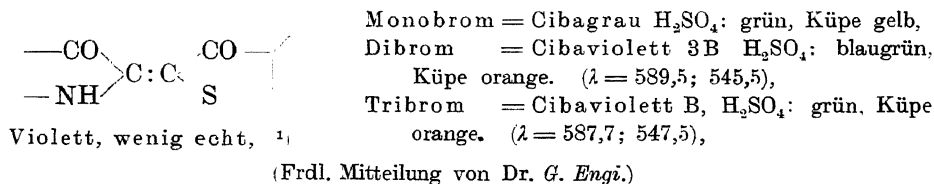
Die auf diese Weise erhältlichen Thioindigo sind sehr zahlreich, indem man auch die Alkyläther (Anisidin, Phenetidin usw.) in die entsprechenden Indigos überführen kann. Je nach der Menge des Chlorschwefels und der Art des Amines tritt Chlorierung im Benzolkern ein, so daß die Möglichkeiten bedeutend sind. Die neuen Thioindigorosa haben sich trotz des hohen Preises (20 Mk. pro Kilo 20%ige Paste) wegen ihrer unerreichten Echtheit im Baumwolldruck und in der Stückfärberei dauernd eingebürgert. Der Erfinder ist Dr. *Herz* bei Cassella.

Die bis dahin besprochenen Küpenfarbstoffe sind alle symmetrisch und werden, mit Ausnahme des Indigrot (Cibaheliotrop) durch Kondensation zweier identischer Moleküle erhalten, resp. können auf diese Weise dargestellt werden. Man hat bald gefunden, daß es gelingt, auch unsymmetrische Küpenfarbstoffe zu erhalten, z. B. einen Indigo, in welchem nur ein NH-Komplex durch S ersetzt ist. Die Nuance derartiger Produkte steht meist zwischen den beiden Farbstoffen, was besagt, daß z. B. der „Halb-NH-Thioindigo“ von untenstehender Konstitution eine Nuance zwischen Rot und Blau hat:

—CO—NH >C:C< CO— S

Violett, wenig echt, [1]

Monobrom = Cibagrau H_2SO_4: grün, Küpe gelb,
Dibrom = Cibaviolett 3B H_2SO_4: blaugrün, Küpe orange. ($\lambda = 589{,}5$; $545{,}5$),
Tribrom = Cibaviolett B, H_2SO_4: grün, Küpe orange. ($\lambda = 587{,}7$; $547{,}5$),

(Frdl. Mitteilung von Dr. *G. Engi.*)

Die Darstellung derartiger Farbstoffe wurde zuerst durch eine interessante Beobachtung *G. Engis*[2]) ermöglicht, welcher zeigte, daß nur durch

[1]) Diese Verbindung wird erhalten durch Kondensation von Phenylthioglykol-o-carbonsäure oder von NH-Thioindoxylcarbonsäure mit α-Isatinanilid, allg. α-Isatinderivaten in Essigsäureanhydrid. Pat. loc. cit.: vgl. Cibarot weiter hinten (S. 465). [2]) D.R.P. 190292, VIII. 1375.

die Verwendung eines α-Isatinderivates Farbstoffe entstehen, welche obige Konstitution besitzen. Schon vorher waren ganz ähnliche Farbstoffe erhalten worden, indem man an Stelle des α-Isatinanilides das α-Thioisatin[1]) oder das freie Isatin anwandte. In diesem Falle entstehen aber Farbstoffe, welche dem Indigorot entsprechen und die lange nicht so schön in der Nuance sind.

Man kann wie beim Thioindigorot entweder von der NH-Thioindoxylcarbonsäure ausgehen und diese mit Isatin kondensieren, oder auch, wie es die *Gesellschaft für Chemische Industrie* vorgeschlagen hat, die Phenylthio-glykol-o-carbonsäure in Nitrobenzol mit Isatin zu erhitzen:

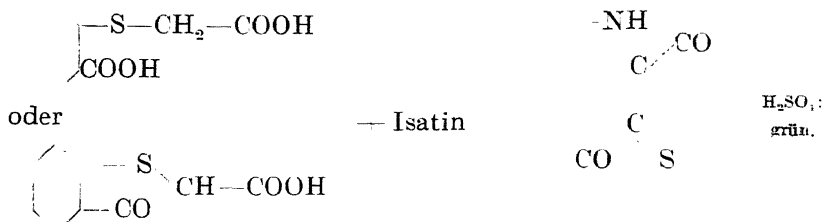
—S—CH_2—COOH
COOH

oder + Isatin

—S—CH—COOH
—CO

NH
C—CO

C
CO S

H_2SO_4: grün.

Thioindigoscharlach RR und (R), Dibrom-Thioindigoscharlach G, Cibarot G.
D.R.P. 182260 (*Kalle*) VIII. 484; D.R.P. 191097 (*Ciba*) IX. 597 ff.; D.R.P. 191098 (1906). (*Engi. Ciba*) IX. 598.

Diese Methode von *Engi*, welche Analoga des Indigrot erzeugt, ist in diesem Falle nicht ganz originell; dagegen ist seine erste Beobachtung außerordentlich überraschend, da es in keiner Weise vorauszusehen war, daß das α-Isatinanilid sich gerade in α-Stellung kondensieren würde. Die beste Kondensationsmethode ist in diesem, wie auch in sehr vielen anderen Fällen auch schon in dem *Engi*schen Patente enthalten. Sie besteht in der Kondensation mittels Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[2]).

Der unsymmetrische, dem Indigorot entsprechende „Halb-Thioindigo" färbt ein rötliches Scharlach, das unter dem Namen Thioindigoscharlach R bekannt ist. Das Dibromderivat wird unter dem Namen Thioindigoscharlach G, sowie als Cibarot G in den Handel gebracht. Die Bromierung erfolgt nach der *Engi*schen Methode, unter Wasserausschluß. Beide Farbstoffe haben eine nicht sehr schöne Nuance und sind lange nicht so wertvoll wie Thioindigo, oder das Cibaviolett B resp. 3B. Über die Verwendung ist am Ende des Abschnittes berichtet.

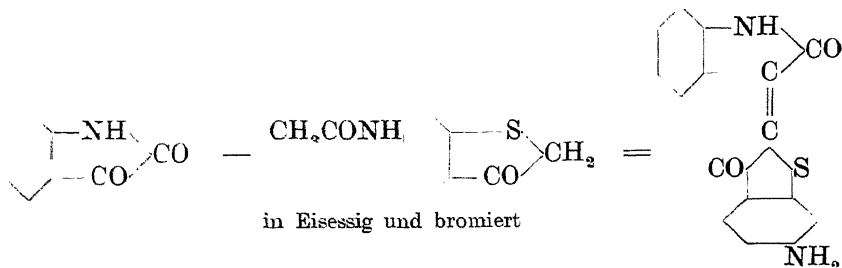
Verschiedene weitere Derivate des NH-Thioindoxyls sind im Handel und noch viel zahlreichere patentiert (siehe den Auszug der Patente am Schlusse des Kapitels). Derartige Farbstoffe sind das Helindonorange R, ein 6.6'-Äthoxy-NH-Thioindigo[3]), das schon erwähnte Helindonrosa BN oder Thioindigorosa, ein 6.6'-Dibrom-4.4'-Dimethyl-NH-

[1]) Das Thioisatin oder Thionaphthenchinon kondensiert vermutlich im Gegensatz zum gewöhnlichen Isatin in α-Stellung, also analog dem Isatinanilid? Die Literatur liefert hierfür allerdings keinen Beweis.

[2]) Beispiel Nr. 2 des D.R.P. 190292, VIII. 1375; Zusatz zum D.R.P. 187586 VIII. 486 (s. S. 460).

[3]) D.R.P. 239090 (K.) X. 485.

Thioindigo[1]: der 6.6'-Diamido-5.5'-Dibrom-NH-Thioindigo; Helindonorange D[2]; u. a. m., die schon weiter vorne erwähnt wurden. Das Helindonbraun 2R entsteht durch Bromieren des Amido-Thioindigoscharlachs, der seinerseits aus Isatin und Acetylamido-NH-Thioindoxyl gewonnen wird. (Siehe *Schultz*: Tabellen.)

Isatin (—NH—CO—CO) — CH_3CONH (—S—CH$_2$—CO—) = (Kondensationsprodukt mit NH, CO, C=C, CO, S, NH_2)

in Eisessig und bromiert

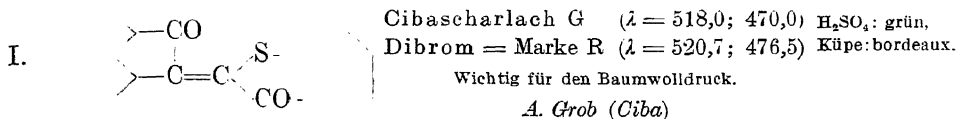
Helindonbraun: Monobrom: 5R, In Nitrobenzol bromiert: 2R, In Eisessig stark bromiert: G?

D.R.P. 224205 (M.) X. 515 und 201837 (M.) IX. 593
u. D.R.P. 241343 (M.) X. 517.

Die Farbstoffe sind recht lichtecht, aber nicht so gut wie z. B. Anthracenbraun oder die andern Thio-Indigofarbstoffe.

A. Grob bei der *Gesellschaft für Chemische Industrie* hat ferner gefunden, daß sich das NH-Thioindoxyl leicht mit dem Azenaphthenchinon zu einem schönen und sehr echten Gelbrot von der Formel (I) kondensieren läßt, das unter dem Namen Cibascharlach G bekannt ist. Dessen Dibromderivat färbt alle Fasern schön scharlach mit etwas röterem Stich als das unbromierte Produkt:

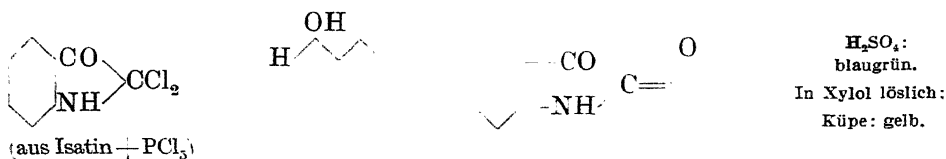
I. (>—CO, >—C=C<S—, CO—)

Cibascharlach G ($\lambda = 518,0$; $470,0$) H_2SO_4: grün,
Dibrom = Marke R ($\lambda = 520,7$; $476,5$) Küpe: bordeaux.
Wichtig für den Baumwolldruck.
A. Grob (*Ciba*)

D.R.P. 205377, IX. 607; 210813, IX. 608; 211696, IX. 610; 212858, IX. 615; 224979 (K.) X. 196; 228698 (K.) X. 198; 224158 (K.) X. 536; 232714 (K.) X. 538; 236536 (K.) X. 540; 243536 (K.) X. 534; 248083 (K.) X. 536; Ber. 41, 3331 (1908).

Auch andere o-Diketone lassen sich mit Indoxyl und NH-Thioindoxyl zu wertvollen Küpenfarbstoffen kondensieren, so z. B. das 1.2-Naphthochinon. Man erhält auf diesem Wege sehr unbefriedigende Ausbeuten, die zu quantitativen verbessert werden, wenn man an Stelle des Indoxyls das Isatinchlorid und an Stelle des o-Diketons das entsprechende Naphthol verwendet. Diese Farbstoffe wurden zuerst von *P. Friedländer* entdeckt und dann technisch bei den Farbwerken vorm. *Friedrich Bayer* ausgearbeitet[3].

[1]) D.R.P. 239094 (K.) X. 491. [2]) D.R.P. 198644 (M.) IX. 581.
[3]) *W. Bauer* und *A. Herre*, sowie *K. Elbel* und *E. Wray* bei *Kalle*.

CO NH >CCl$_2$ (aus Isatin + PCl$_5$) H OH CO NH C= O

H_2SO_4: blaugrün. In Xylol löslich: Küpe: gelb.

+ 2 HCl; und nachträglich bromiert

Alizarinindigo 3R aus Dichlorisatin (dibrom.) + α-Naphthol

D.R.P. 237199 (By.) X. 524

und

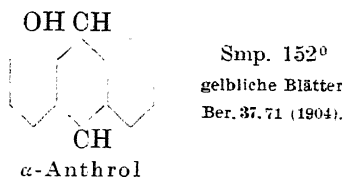
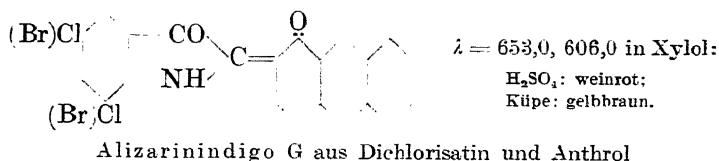
(Br)Cl CO NH C= O (Br)Cl

λ = 653,0, 606,0 in Xylol: H_2SO_4: weinrot; Küpe: gelbbraun.

Alizarinindigo G aus Dichlorisatin und Anthrol

OH CH CH

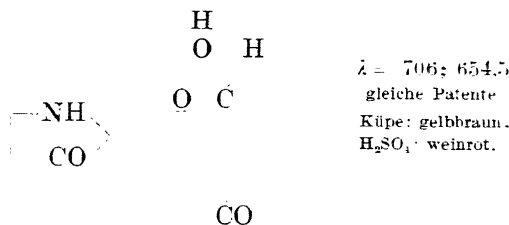
Smp. 152° gelbliche Blätter Ber. 37. 71 (1904).

α-Anthrol

D.R.P. 237199 (By.) X. 524 u. ff. und D.R.P. 242053 (M.) X. 532.

Literatur s. z. B. *Truttwin*, S. 172—183 M. 30; 871 ff. *Friedländer* und Mitarbeiter.

sowie Helindonblau 3GN (M), Thioindigoblau 2G aus Isatinchlorid und Oxyanthranol (resp. aus α-Isatinanilid statt Isatinchlorid).

H O H NH CO O C CO

λ = 706; 654,5 gleiche Patente Küpe: gelbbraun. H_2SO_4: weinrot.

Helindonblau 3GN resp. Thioindigoblau 2G (*Kalle*) *Homolka* und *Welde*.

Diese Farbstoffe sind wahrscheinlich nur die Vorläufer einer Gruppe interessanter sehr echter Küpenfarben, die in letzter Zeit zum Patent angemeldet wurden. Es scheint, daß sich aus Naphthalinderivaten mit Thioindoxylabkömmlingen neue und sehr echte Küpenfarbstoffe gewinnen lassen, die allerdings z. T. erst aus den Anmeldungen bekannt geworden sind, so daß es noch nicht möglich ist, sich darüber zu äußern[1]). (Siehe auch bei den Naphthalinindigos auf Seite 470.)

[Diketo-Dihydro-Thio-Naphthen-Dimethylaminoanilide, sowie Arylamidonaphthochinone (Anmeldungen von *Kalle*)].

[1]) Siehe z. B. D.R.P. 400630 XIV. 929 [1921.] Kondensation von 2.1-Naphthooxy-Thiophen mit 5.7-Dichlorisatin. Braungelber Küpenfarbstoff.

In diese Klasse gehören auch die schönen und sehr echten Farbstoffe, welche Dr. *B. Mayer* bei der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel erfunden hat und die erhalten werden, wenn man die 2.3-Anthrachinon-Chlorcarbonsäure als Ausgangsmaterial verwendet. Diese Chlorcarbonsäure läßt sich auch sehr leicht in den 2.3-Anthrachinonindigo von untenstehender Formel überführen, welcher schön blaugrün färbt, dagegen schlecht zieht und auch ganz unecht ist, weil er zu viele Carbonylgruppen enthält:

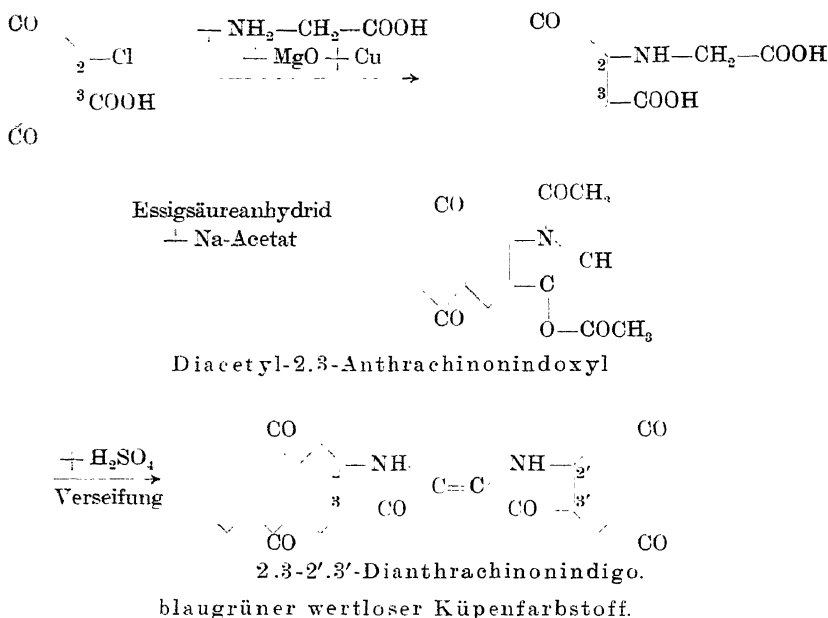
CO, 2—Cl, 3 COOH, CO + NH_2—CH_2—COOH + MgO + Cu → CO, 2—NH—CH_2—COOH, 3—COOH, CO

Essigsäureanhydrid + Na-Acetat → CO, $COCH_3$, —N, CH, —C, CO, O—$COCH_3$

Diacetyl-2.3-Anthrachinonindoxyl

+ H_2SO_4 Verseifung → CO, 2—NH, 3 CO, C=C, NH—2', CO—3', CO, CO, CO

2.3-2'.3'-Dianthrachinonindigo.

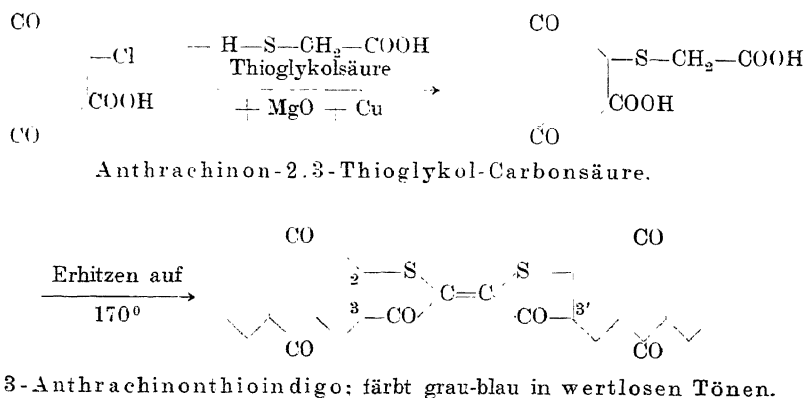
blaugrüner wertloser Küpenfarbstoff.

Auch der 1.2- und der 2.1-Anthrachinonindigo ist wertlos. Die Verküpung erfolgt schon in der Kälte glatt mit Hydrosulfit und Natronlauge.

Den entsprechenden Thioindigo erhält man leicht nach folgenden Reaktionen:

CO, —Cl, COOH, CO + H—S—CH_2—COOH Thioglykolsäure + MgO + Cu → CO, —S—CH_2—COOH, COOH, CO

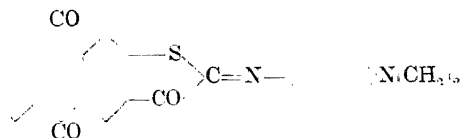
Anthrachinon-2.3-Thioglykol-Carbonsäure.

Erhitzen auf 170° → CO, 2—S, 3—CO, C=C, S—, CO—3', CO, CO, CO

2.3-Anthrachinonthioindigo; färbt grau-blau in wertlosen Tönen.

Sind nun die einheitlichen Anthrachinonindigos vollständig wertlos, so sind anderseits die „gemischten" Indigos sehr wertvolle Küpenfarbstoffe, die sich durch große Ausgiebigkeit und Affinität zu Wolle und Baumwolle auszeichnen.

Sie werden erhalten durch Kondensation des p-Dimethylamidochinonanils des 1.2- oder 2.1- oder 2.3-Anthrachinonthioindoxyls mit Derivaten des Isatins oder Naphthisatins. Man kann auch an Stelle des Anils das Thioindoxyl verwenden.

Das Anil entsteht aus p-Nitrosodimethylanilin und Anthrachinon-thioindoxyl:

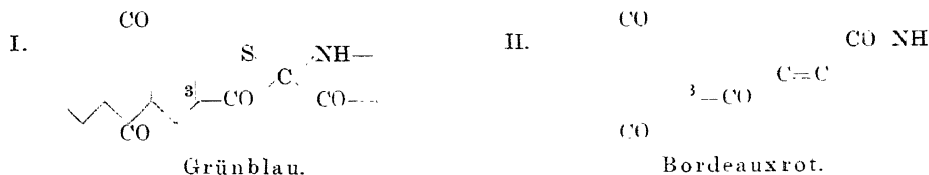
CO
—S
>C=N— N(CH$_3$)$_2$
—CO
CO

„Anil" aus p-Nitrosodimethylanilin — „Thioindoxyl".

Nach *R. Pummerer* entstehen aus Indoxylen und Nitrosodimethylanilin die wichtigen α-Anilide der Isatine.

So entsteht z. B. aus dem Anthrachinon-Thioindoxyl und α-Isatinanilid ein sehr schöner blauer Küpenfarbstoff von untenstehender Formel I, während aus Isatin der isomere Farbstoff von der Formel II entsteht:

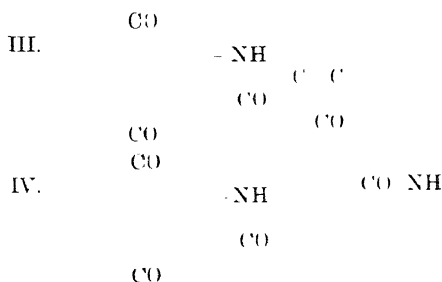
I. CO S C NH— 3—CO CO— CO

Grünblau.

II. CO CO NH C=C 3—CO CO

Bordeauxrot.

Mit Naphthisatin entsteht ein grauer Küpenfarbstoff, mit Thionaphthisatin ein Heliotrop, mit Acenaphthenchinon ein Bordeaux, während aus Anthrachinonindoxyl und Acenaphthenchinon (Formel III) ein prächtiges, sehr echtes Blau erhalten wird. Mit Isatin (Formel IV) bildet sich ein Grau, und mit Thioisatin ein schönes Grün. Auch die entsprechenden 1.2- und 2.1-Derivate aus verschiedenen Isatinen und deren Halogenderivate sind bekannt geworden. Sie alle zeigen ausgezeichnete Echtheiten (Licht-, Chlor- und Bäuchechtheit):

III. CO NH C C CO CO CO

IV. CO NH CO NH CO CO

Ein sehr schönes Küpengrün wird auch gebildet, wenn man die Anthracenderivate, erhalten durch Reduktion der Anthrachinonindoxyle mit Zinkstaub im Autoklaven, mit Isatinchloriden kondensiert. Auch hier sind die Möglichkeiten noch lange nicht erschöpft, und neue und ausgezeichnete Farbstoffe kommen in der letzten Zeit auf den Markt.

Die neuen sehr echten und lebhaften Cibanonfarbstoffe der *Gesellschaft für Chemische Industrie* gehören zum Teil in diese Reihe (*B. Mayer*).[1]

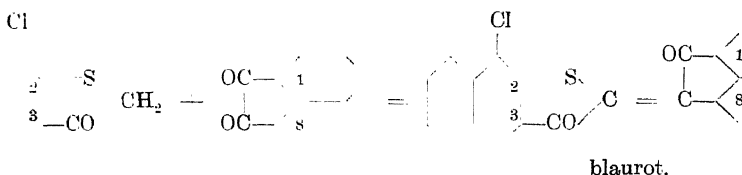
Noch neueren Datums sind die gemischten Naphthalin-Benzol-Thioindigos, welche z. T. gleichzeitig von den *Höchster Farbwerken* und der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* aufgefunden wurden. Die Indogeniden, welche sich vom Naphth-thio-indoxyl

[1]) Schweiz. Pat. 103217, 103674, 103681, 103422, 103465, 103467, 103468 u. a. m. Ferner D.R.P. 425352; 431674 [1924]; XV. ...; Cibanongrün B.

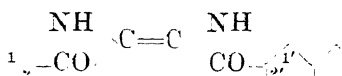
und von halogenierten Isatinen oder Acenaphthenchinon ableiten, zeichnen sich durch unerwartete Echtheiten aus. Die Patente sind erst zum kleinen Teile ausgelegt und wir können hier nur auf die zahlreichen Schweizer Patente hinweisen, während um die deutschen Patente noch gestritten wird. Da aber bekanntlich das schweizerische Patentrecht wegen mangelhafter Vorprüfung und sonstigen Unvollkommenheiten keinen Anspruch auf ernstliche Beachtung erheben kann, möchte ich nur ein einziges Beispiel anführen, nämlich jenes, welches in dem umfangreichen Schweizer Patente Nr. 100705 und seinen ungezählten Zusätzen enthalten ist (ca. 150 Zusätze und Analoga).

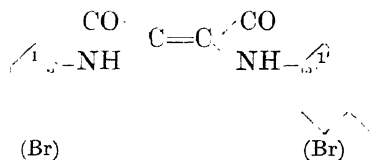
Nach diesem Anspruche erhält man hervorragend echte Indigos, wenn man z. B Chlor-Naphthioindoxyl mit Acenaphthenchinon nach bekannten Methoden zum Farbstoff kondensiert:

Cl S CH₂ — CO ; OC—, OC— → Cl, S, CO, C = C—

blaurot.

An Stelle des Acenaphthenchinons kann man die vielen bekannten Halogenisatine verwenden, die nach *Sandmeyer* leicht zugänglich sind, oder auch die Isatinanilide, und Dimethylamidoanilide. Die Farbtöne dieser licht-, chlor- und bäuchechten Indigos variieren von Blaugrün nach Violett, Rot und Braun. Sie sind erst zum Teil im Handel und trotz der komplizierten Ausgangsmaterialien anbetrachts der hervorragenden Eigenschaften nicht zu teuer. Der Erfinder ist Dr. *Richard Tobler*, welcher auch den 2.3-Naphthindigo zuerst dargestellt hat.

Durch Vergrößerung des Moleküls im Indigo, d. h. durch Substitution des Benzolkernes durch den Naphthalinkern, erhält man die dem Benzolindigo entsprechenden Naphthindigos. Es sind alle vier symmetrischen Naphthindigos bekannt, nämlich der 1.2.1'.2'-, der 2.1.2'.1'- und der 2.3.2'.3'-Naphthindigo. Der peri-Naphthindigo ist erst in letzter Zeit von *Nik. Dutt* erhalten worden[2].

NH C=C NH ; CO CO

1.2-Naphthindigo,
α-Bisnaphtindolindigo

CO C=C CO ; NH NH ; (Br) (Br)

2.1-Naphthindigo,
β-Bisnaphthindolindigo

Dibrom-Derivat = Cibagrün G.

D.R.P. 193970, IX 531 (*Ciba-Engi*)

λ in Xylol: 619,2; Stellung der Br-Atome unbestimmt.

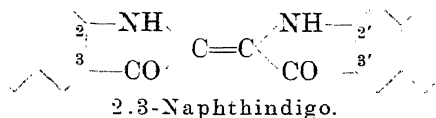
Grünes Pulver; Küpe: braun-gelb;

H_2SO_4: schwarz-grün.

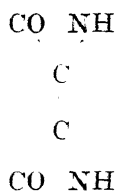
[1] Das Cl-Atom kann auch an einer beliebigen Stelle stehen (4—8).

[2] Durch Alkalischmelze von 12 g 1-Naphthylglycin-8-carbonsäure bei 260 bis 300° konnten 0,7 g peri-Indigo erhalten werden. vgl. Lit., loc. cit. und Diss. *Sallman*. E.T.H. 1920.

und

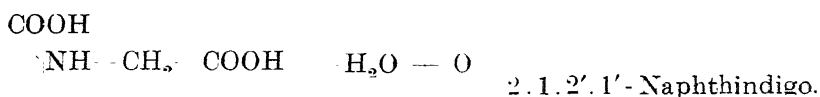
2—NH C=C NH—2'
3—CO CO —3'

2.3-Naphthindigo.

Diss. *Tobler*. Zürich 1919; Helv. Chim. acta 1922.

CO NH
C
C
CO NH

peri-Naphthindigo.

Soc. CXXIII. 225 (1923).

Der 2.1-Naphthindigo wurde zuerst von *Wichelhaus*[1] beschrieben. Er entsteht leicht, wenn man z. B. 1-Carboxyl-2-Naphthylamido-Essigsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt:

COOH
NH—CH_2—COOH — H_2O — O → 2.1.2'.1'-Naphthindigo.

Auch läßt sich die *Blank*sche Malonsäuresynthese vorteilhaft anwenden (s. S. 445, V. 404).

Der unbromierte 2.1.2'.1'-Naphthindigo bietet wegen seiner geringen Echtheit kein Interesse; dagegen verbessert der Eintritt von Brom die Echtheit außerordentlich, wobei sich die Nuance gleichzeitig von Blaugrün nach lebhaftem Gelbgrün verschiebt.

G. Engi hat merkwürdigerweise behauptet, es sei nicht möglich, diese Naphthindigos zu bromieren. Er schlug in seinem D.R.P. 193970, *Ciba* IX. 531, vor, daß man zuerst das Naphthisatin bromiere, dieses in das Chlorid überführe und mit Jodwasserstoffsäure in den Naphthindigo verwandle. Demgegenüber fanden die *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, daß es leicht möglich ist, den Naphthindigo zu halogenieren, sei es, indem man ihn in Tetrachlorkohlenstoff mit Sulfurylchlorid und wenig Jod in das Dichlorderivat überführt[2], oder indem man einfach den Naphthindigo in der Kälte mit Brom behandelt[3] und als Verdünnungsmittel Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Man erhält so ein Perbromid, wie bei der Bromierung von Indigo nach *Ludwig Kalb*, das dann mit Bisulfit reduziert wird.

Man erhält ein Produkt, das bis zu vier Atome Brom enthält (gegen 50% Br).

[1]) Ber. 26, 2547 (1893). [2]) D.R.P. 206352 (M.) IX. 535. [3]) D.R.P. 207487 (M.) IX. 536.

Die halogenierten Naphthindigos färben sehr echte Grüntöne und werden in der Druckerei ziemlich viel verwendet, da man sie mit Hydrosulfit leicht applizieren kann. Der 2.3-Naphthindigo färbt gleich in der Nuance, ist aber nicht chlorecht. Der peri-Naphthindigo ist nach *Dutt* sehr unecht (?).

Die Bromnaphthindigos (nur der 2.1.2'.1'-Naphthindigo kommt in Frage) kommen unter dem Namen Cibagrün G[1]) und Helindongrün G[2]) in den Handel[3]).

Der peri-Naphth-(NH)-Thioindigo ist ebenfalls hergestellt[4]).

Neuerdings hat *H. Staudinger* einige Derivate des Acenaphthens zur Herstellung von Küpenfarben vorgeschlagen, die auf eine originelle Art gewonnen werden. *H. Staudinger* hat gefunden, daß es gelingt, die Methyläther des β-Naphthols mit Oxalylchlorid zu kondensieren unter der Mitwirkung von Aluminiumchlorid, z. B.:

CO—CO

OCH_3 CO—Cl OCH_3

CO—Cl
+ 2 Mol $AlCl_3$

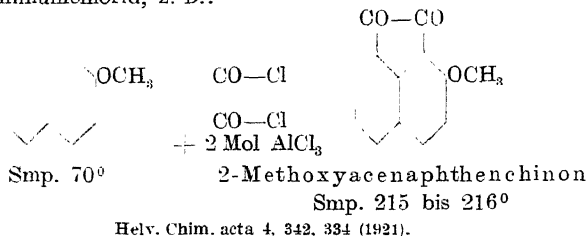
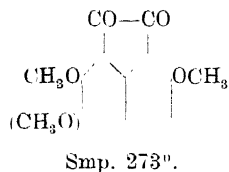
Smp. 70° 2-Methoxyacenaphthenchinon
Smp. 215 bis 216°

Helv. Chim. acta 4, 342, 334 (1921).

und

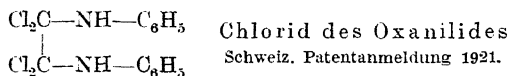
CO—CO

CH_3O OCH_3
(CH_3O)

Smp. 273°.

Diese beiden synthetisch gewonnenen Acenaphthenchinone geben, mit NH-Thioindoxyl kondensiert, die Methoxy-Cibascharlach G.

Es sind sehr schön blaurote Küpenfarben, die sich durch ganz besonders gute Chlor- und Bäuchechtheit auszeichnen. Die Giftigkeit des Oxalylchlorides und seine schwierige Herstellung gab Veranlassung, eine besondere Methode zur Gewinnung dieser neuen Chinone zu suchen. Sie besteht darin, daß man an Stelle des Oxalylchlorides das Oxalylanilidchlorid verwendet:

Cl_2C—NH—C_6H_5
|
Cl_2C—NH—C_6H_5

Chlorid des Oxanilides
Schweiz. Patentanmeldung 1921.

Die Reaktion verläuft im übrigen wie mit Oxalylchlorid. Nachteilig ist die Verwendung von Phosphorpentachlorid, und die Farbstoffe sind teuer.

Bedeutung der Indigofarbstoffe.

Die Indigofarbstoffe haben nicht alle Erwartungen erfüllt, die man auf sie setzte. Nach einer intensiven Bearbeitung ist ein Stillstand eingetreten, der sich in der letzten Zeit wieder in eine langsame Vorwärtsbewegung verwandelt. Einige der neuen Produkte haben sich nach und nach eingebürgert, so die Cibaviolett und analoge Farbstoffe. Die andern

[1]) D.R.P. 193970, loc. cit. [2]) D.R.P. 207487, loc. cit.

[3]) *Friedländer*, IX. 531 und 536, D.R.P. 193970, 207487; $\lambda = 619.2$ (Ciba) und $\lambda = 635, 586$ (M.L.B.).

[4]) Auch der 2.3.2'.3'-Naphth-(NH-)Thioindigo ist bekannt. Er färbt blaugrün, ob er im Handel ist, weiß ich nicht. D.R.P. 240118 (K.) X. 510 (1910) [*Kalle*]. *Friedländer* und *Worosch*: Ann. 288, 1. D.R.P. 198050 (M.) IX. 591 (*R. Sallmann*: Dissertation, siehe S. 21. Zürich 1921).

Farben, abgesehen von den Halogenindigos, welche unbestritten sind, haben gegen verschiedene Dinge anzukämpfen. Erstens sind sie sehr teuer. Dann ist gerade das Indigorot durch das Alizarin stark konkurrenziert, welches noch echter und ebenso schön ist, und die Grün kann man mit andern Farbstoffen (Indanthren — Flavanthren) ebenso schön und billiger herstellen. Immerhin besteht kein Zweifel, daß nur die kriegerischen Ereignisse die notwendige Entwicklung aufgehalten haben. Da jeder Großstaat alle Farben selbst herstellen will und der Handel dadurch gehemmt wird, werden eine große Zahl dieser schönen Produkte gegenwärtig gar nicht fabriziert (1926). Dazu kommt noch, daß Rußland ausgeschaltet ist, dessen hochentwickelte Textilindustrie große Mengen hochwertiger Druck-Küpenfarben aufgenommen hatte. Wie sich die Dinge entwickeln werden, ist vorläufig nicht abzusehen, und erst in ca. 20 Jahren wird es möglich sein, die Situation genügend zu übersehen (siehe auch die allgemeine Einleitung).

Bibliographie. *Baeyer, A. v.*: Gesammelte Werke. Bd. I: Über Indigo, S. 180 bis 362. Braunschweig: Vieweg 1905. Unentbehrlich für das wissenschaftliche Studium. — *Trutwin, H.*: Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe. Berlin: Julius Springer 1920. — *Winther*: Patente. *Friedländer*: Patente. — *Thorpe, Edward*: Vat Dyes, Longmanns, Green & Co., 1922. Leipzig (!), London. Ferner die Lehrbücher, die am Ende dieses Buches angeführt sind, besonders *Grandmougin-Georgievics*, 1913, 1922. Leipzig, Franz Deuticke. Und *Schultz*: Farbstoff-Tabellen sowie Colour Index.

Die Literatur über dieses große Gebiet kann man am besten und zuverlässigsten in *H. Trutwin*, loc. cit., S. 1 bis 10 resp. 107 bis 203 nachschlagen. Ferner: *J. Martinet*, Matières Colorantes. L'Indigo et ses Dérivés, Paris 1926, pp. 700, Baillière et fils. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung über dieses Gebiet. Bei vielen Handelsfarbstoffen wird die Konstitution lediglich vermutet, und die Bezeichnungen wechseln oft beim gleichen Farbstoff je nach der Verwendungsart oder dem Kunden.

Zusammenstellung der wichtigeren im vorstehenden Kapitel XVII erwähnten D.R.P.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
11857	Baeyer	Indigo aus o-Nitrophenylpropiolsäure	I. 127	1880
11858	Baeyer	Darst. von o-Nitrozimmtsäure, Indigo auf Faser	I. 131	1880
12601	Baeyer	Redukt. von o-Nitrozimmtsäure, Indigo	I. 131	1880
14997	Baeyer	Redukt. von o-Nitrophenylpropiolsäure, Indigo	I. 132	1881
19266	B.	Indigo aus o-Dinitrodiphenyldiacetylen	I. 136	1881
19768	B.	Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd, Brenztraubensäure, Aceton	I. 140	1882
21683	M.	o-Nitro-m-Tolylaldehyd, Dimethylindigo	I. 142	1882
30329	Müller	o-Nitro-m-Chloraldehyd, Dichlorindigo	I. 143	1883
32238	B.	o-Nitro-dichlorbenzaldehyd-Tetrachlorindigo	I. 145	1884

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
33064	Müller	o-Nitro-halogenaldehyde, Halogenindigo	I. 146	1884
54626	Heumann	Indigo aus Phenylglykokoll	II. 100	1890
56273	B.	Indigo aus Phenylglycin-o-carbonsäure	III. 281	1890
63218	By.	Indigocarmin aus Phenylglycin u. Oleum	III. 283	1890
68372	B.	Indigocarmin aus Phenylglycin u. Oleum	III. 280	1891
73377	Kalle	Bisulfitverbg. v. o-Nitrophenylmilchsäureketon	III. 286	1893
91202	B.	Phthalsäure aus Naphthalin H_2SO_4, $HgSO_4$	IV. 164	1896
91503	M.	o-Nitrobenzaldehyd über Nitrobenzylanilin	IV. 129	1896
92084	M.	o-Nitrobenzaldehyd über o-Nitrobenzylanilin	IV. 131	1896
93539	M.	o-Nitrobenzaldehyd über o-Nitrobenzylanilin	IV. 132	1897
101221	Soc.U.d.R.	Benzaldehyd, Oxyd. v. Toluol	V. 95	1897
107722	Soc.U.d.R.	Benzaldehyd, Oxyd. v. Toluol	V. 96	1898
109416	Blank	Indigo aus Amidomalonsäure u. Ester	V. 404	1896
110173	M.	o-Nitrobenzaldehyd über o-Nitrobenzylanilin	V. 124	1898
112400	Jansen	o-Chlor-o-Nitrobenzaldehyd, Dichlorindigo	V. 406	1899
113604	Soc.U.d.R.	Nitrotolylaldehyd	VI. 128	1898
120105	Mühlheim	Phenylglycin aus Anthranilsäure KCN und HCOH, Indigo	VI. 530	1899
128575	Rahtjen	Bromierung von Indigo	VI. 589	1900
128727	B.	6.6′-Dichlorindigo aus p-Cl-Aldehyd	VI. 571	1899
137955	D.G.S.S.A.	Indigo u. Derivate aus arom. Glycinen mit $NaNH_2$	VI. 567	1901
142700	D.G.S.S.A.	Indigo aus aromat. Glycinen mit BaO	VII. 265	1902
144249	M.	Bromierung von Indigoweiß, Bromindigo	VII. 280	1902
145910	M.	Bromierung von Indigoweiß, Bromindigo	VII. 281	1902
146294	Soc.U.d.R.	o-Nitrophenylmilchsäureketon	VII. 274	1902
149940	M.	Bromierung von Indigo, Bromstärke	VII. 282	1902
149941	M.	Bromierung von Indigo in H_2O	VII. 283	1902
149989	M.	Bromierung von Indigo in konz. HCl	VII. 284	1902
154511	M.	Bromierung von Indigo in H_2SO_4	VII. 286	1902
163043	B.	Oxäthylanilin	VIII. 391	1904
181658	Kalle	Thiosalicylsäure	VIII. 477	1905
182260	K.	Kondens. von Isatin u. Oxythionaphthen	VIII. 484	1905
187586	Ciba	Thioindigo	VIII. 486	1905
188702	K.	Oxythionaphthen	VIII. 481	1905
190292	Ciba	Kondens. von Isatin u. Oxythionaphthen	VIII. 1375	1906
191097	Ciba	Bromierung des Produktes des D.R.P. 190292	IX. 597	1906
191098	Ciba	Bromierung des Produktes des D.R.P. 190292	IX. 598	1906
192075	K.	Oxythionaphthencarbonsäure	VIII. 1371	1905
192682	Ciba	Bromiertes Indirubin	IX. 533	1907
193438	Ciba	Tetrabromindigo, $C_6H_5NO_2$	IX. 523	1907
193970	Ciba	Bromierter Naphthindigo	IX. 531	1907
194040	K.	Arylthioglykolsäuren	VIII. 1370	1905
194254	K.	Thioindigo, Oxydation ($FeCl_3$)	VIII. 1375	1905
194237	K.	Thioindigo, Oxydation	VIII. 1373	1905
197150	K.	Thioindigo, Färben u. Drucken	IX. 635	1905
198050	M.	Perinaphththioindigo	IX. 591	1907
198644	M.	6.6′-Diaminodibromthioindigo	IX. 581	1907
198864	K.	Thioindigo, Derivate	IX. 578	1906
201837	M.	Kondens. von Isatin, Amidothioindoxyl	IX. 593	1007
205324	B.	Thioindigo	IX. 575	1907

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
205 377	Ciba	Cibascharlach	IX. 607	1907
205 699	By.	Bromierung von Indigo, bis Tetra H_2SO_4	IX. 537	1908
206 352	M.	Chlorierter Naphthindigo	IX. 535	1907
207 487	M.	Bromierter Naphthindigo	IX. 536	1907
208 471	Ciba	Tetrabromindigo $C_6H_3Cl_3$	IX. 529	1907
210 644	B.	Thiosalicylsäure über Rhodanbenzoesäure	IX. 552	1907
210 813	Ciba	Cibascharlach	IX. 608	1907
211 696	Ciba	Cibascharlach	IX. 610	1907
212 858	Ciba	Cibascharlach	IX. 615	1908
216 889	Kalb	Dehydroindigo u. Halogenderivate	X. 358	1908
221 531	Ciba	6.6'.5.5'-Diamidodibromindigo	X. 399	1909
224 158	K.	Cibascharlach, oder Thioindigoscharlach	X. 536	1909
224 204	B.	Tetrabromindigo, Br, -NaCl	X. 389	1908
224 205	M.	Helindonbraun	X. 515	1908
224 979	K.	Redukt. von Acenaphthenchinon	X. 196	1909
225 132	Ciba	5.5'-Dibromthioindigo	IX. 1194	1907
225 227	M.	Tetrabromindigo, SO_3HCl	X. 382	1908
228 698	K.	Acenaphthenchinon, N-haltig	X. 198	1909
231 334	M.	6.6'-Diäthylmercaptanindigo	X. 400	1909
232 714	K.	Cibascharlach, d. h. Thioindigoscharlach	X. 538	1909
234 961	B.	Halogenieren von 4.4'-Dihalogenindigo	X. 390	1909
235 631	B.	Halogenieren von 4.4'-Dihalogenindigo	X. 391	1908
236 536	K.	Cibascharlach, oder Thioindigoscharlach	X. 540	1909
237 262	B.	Dehydroindigo u. Halogenderivate	X. 364	1909
237 358	Soc. d. U. d. Rh.	o-Nitrobenzaldehyd über o-Nitrophenyl-Nitromethan	X. 159	1909
237 199	By.	Alizarinindigo 3 R, Isatinchlorid u. Naphthol	X. 524	1908
239 089	K.	6.6'-Dialkylmercaptothioindigo	X 483	1906
239 090	K.	6.6'-Dialkyloxythioindigo	X. 485	1906
239 094	K.	6.6'-Dihalogen-4.4'-Dimethylthioindigo	X. 491	1907
239 953	S.U.d.R.	o-Nitrobenzaldehyd über o-Nitrophenyl-Nitromethan	X. 158	1910
240 118	K.	2.3.2'.3'-Thionaphthindigo	X. 510	1910
241 910	K.	Substituierte Thioindigos	X. 502	1907
242 053	M.	Alizarinindigo	X. 532	1910
243 087	K.	Thioindigoderivate	X. 504	1907
243 536	K.	Cibascharlach, oder Thioindigoscharlach	X. 534	1908
244 226	Ciba	Sulfuration von Cibagelb, Säurefarbstoff	X. 402	1911
245 544	K.	Dichlordimethyldimethoxythioindigo	X. 507	1910
246 381	S.U.d.R.	o-Nitrobenzaldehyd über o-Nitrophenyl-Nitromethan	X. 159	1911
246 659	Soc. d. U. d. Rh.	o-Nitrobenzaldehyd über o-Nitrophenyl-Nitromethan	X. 160	1910
246 837	Ciba	Bromierung von Cibagelb	X. 400	1911
248 083	K.	Cibascharlach, oder Thioindigoscharlach	X. 536	1909
254 467	M.	Tetrachlorindigo aus 4.5-Dichlorbenzaldehyd	XI. 289	1911
313 725	Gy.	Isonitrosoacetanilid u. Isatin	XIII. 448	1918
320 647	Gy.	Isonitrosoacetanilid u. Isatin	XIII. 449	1918
347 583	Blanc	o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid durch Oxydation	XIII. 1107	1918

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Frdl.	Jahr
		D.R.P.-Anmeldungen.		
S. 12310	Soc.U.d.R.	o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrotoluol, Oxydat. H_2SO_4 u. Bichromate	VI. 123	1899
F. 29184	M.	Bromiertes Methylindigorot	X. 406	1911
K. 32070	Kalle	Thiosalicylsäure	VIII. 474	1906
W. 48041	Wohl	Phthalsäureanhydrid, katalytisch	XIII. 273	1916
G. 32682	Ciba	Benzylchlorid auf Indigo, Cibagelb	X. 400	1911
F.P. 434828	Ciba	Benzylchlorid auf Indigo, Cibagelb	—	—

Achtzehntes Kapitel.

Die Anthracenfarbstoffe.

(Anthrachinonfarbstoffe.)

Ohne Spektroskop und ohne Mikroskop ist eine exakte Anthrachinonchemie für mich undenkbar. Ich muß auch bemerken, daß die charakteristischen Farbenumschläge, welche auf Zusatz von Borsäure zu den Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure von mindestens 95% eintreten, zur Identifizierung vieler Verbindungen nicht entbehrt werden können.

R. E. Schmidt, 1925.

Die Derivate des Anthracens haben in den letzten Jahren (seit 1890) eine derartige Erweiterung und intensive Bearbeitung erfahren, daß sie gegenwärtig mit den Azofarbstoffen die interessanteste und vielseitigste Gruppe der künstlichen Farbstoffe bilden. Die Literatur über das Anthrachinongebiet ist so enorm angewachsen, daß es unmöglich ist, in einem kurzen Lehrbuche auch nur die bedeutendsten Leistungen erschöpfend zu behandeln. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß sehr viele der bekannt gewordenen Reaktionen lediglich Bildungsweisen sind und daß ganze Gruppen von neuen Verbindungen keinerlei technischen Wert haben. Mit dem Erlöschen der ersten, oft grundlegenden Patente verlieren viele der Schutzansprüche, welche zur Wahrung des Hauptpatentes als Zusatz oder auch als neue Erfindung patentiert wurden, jeden Wert, und die unübersehbare Menge der Zwischenprodukte reduziert sich, noch mehr als auf dem Gebiete der Azofarbstoffe, auf eine recht bescheidene Zahl. Man darf ohne Übertreibung behaupten, daß mindestens $^3/_4$ aller Patente auf diesem Gebiete Umgehungspatente oder Vorsorgepatente und Schutzpatente darstellen; Schutzpatente in dem Sinne, daß sie die Haupterfindung decken sollen, Vorsorgepatente, indem sie oft neue Beobachtungen unter Patentschutz stellen, die vor der Hand noch keinen technischen Wert erkennen lassen, von denen man aber nach den überraschenden Erfahrungen während der raschen Entwicklung des Gebietes nicht wissen kann, ob sie nicht in absehbarer Zeit Früchte tragen würden.

Es sind bis zum 1. Januar 1925 ca. 1380 deutsche Patente auf dem Anthrachinongebiete genommen worden, und eine Anzahl in Frankreich (wo keine Vorprüfung stattfindet), welche in England und Deutschland sicher versagt worden wären.

Die Patentsammlungen von *Friedländer* und *Winther* geben alle patentierten Beobachtungen des Anthracengebietes wieder (*Winther* leider nur bis 1905). Die dortigen, oft kommentierten Zusammenstellungen sind für ein tieferes Eindringen in diese verwickelte Materie unentbehrlich, und ich stelle besonders *Winthers* Einleitung zu dem Anthrachinongebiete sehr hoch.

Neben diesen erschöpfenden, für den Anfänger ungeeigneten Besprechungen gibt es nur ein technisches Werk über das Anthracengebiet, „Die Anthracenfarbstoffe" von Dr. *Robert Gnehm* [1]), eine ausgezeichnete Monographie, von einem Spezialisten geschrieben, die aber nur bis 1896 reicht, und die neuen Entwicklungen, die erst um 1900 einsetzten, gar nicht enthalten kann. Diese Monographie müßte heute, wenn sie im gleichen Rahmen auf das Jahr 1925 vervollständigt würde, mindestens den 6fachen Umfang erhalten.

Dann ist vor allem zum Selbststudium die ausgezeichnete Monographie von *E. de Barry Barnett*, „Anthracene and Anthraquinone" [2]) zu erwähnen (London 1921), erschienen bei *Baillière, Tindall and Cox*, die in erschöpfender Weise die ganze Literatur des Anthrachinons zusammenstellt. Die dortigen Literaturangaben liegen z. T. der vorliegenden Beschreibung zugrunde.

Allgemeines über Anthracenfarbstoffe.

Die Grundsubstanz aller Anthracenfarben bildet das Anthracen $C_{14}H_{10}$

Weiße, sehr stark lichtbrechende
Blätter mit blauer Fluorescenz
Monoklin (*Groth*).

Smp. 213°; Sdp. 360°.
Ann. chim. phys. (2) 150

Aus diesem Kohlenwasserstoff entstehen durch mannigfache Substitution Produkte, welche teils selbst Farbstoffe darstellen, teils erst in Verbindung mit Metalloxyden als sogenannte „Lacke" stark gefärbte „Farbstoffe" bilden.

Die Bedeutung der Anthracenfarbstoffe liegt vor allem in ihrer (als Ganzes betrachtet) unerreichten Echtheit, sie sind sozusagen das nachzuahmende Vorbild aller andern Farbstoffklassen geworden und haben die moderne erfreuliche „Echtheitsbewegung" auf dem großen Textilgebiete eingeleitet, welche noch lange nicht zum Abschluß gekommen ist.

---

[1]) *Fr. Vieweg & Sohn* 1897, S. 114. Sonderabdruck aus Dr. *Richard Meyer*, „Die Teerfarbstoffe" Bd. 3, Seite 1652—1763 [1897].

[2]) S. X und 401 mit vollständigem Register aller D.R.P. nach Daten geordnet, leider ohne Seitenangaben nach *Friedländer*. 8. Henrietta Street, Covent Garden London W.

Im Laufe der Jahre hat man saure Wollfarbstoffe gefunden, welche in bezug auf Lebhaftigkeit mit den Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffen wetteifern und diese bezüglich Licht-, Alkali- und Waschechtheit außerordentlich übertreffen. Neue, unverwüstliche Küpenfarbstoffe sind gefunden worden, welche sich rasch einbürgerten. Die Methoden der Gewinnung von Beizenfarbstoffen (Alizarinfarbstoffe im engern Sinne) wurden weitgehend verbessert und neue Nuancen den alten, längst bekannten hinzugefügt.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß noch neue Produkte aufgefunden werden und daß sich die Anthracenfarbstoffe einen immer weiteren Kreis in der Echtfärberei erobern werden. Man darf aber andrerseits ihre Bedeutung nicht überschätzen, denn auch auf andern Farbstoffgebieten sind große Fortschritte gemacht und Farbstoffe von ganz hervorragenden Echtheitseigenschaften gefunden worden.

Einteilung der Anthracenderivate.

1. Ausgangsmaterialien.

a) Anthracen.
b) Anthrachinon, Methyl-, Chloranthrachinon, Anthranol.
c) Phthalsäuren.
d) Benzanthrone (Isomerien).

2. Substitutionsprodukte des Anthrachinons, ihre Eigenschaften und Umsetzungsprodukte.

a) Sulfosäuren.
b) Nitroderivate.
c) Halogenderivate.
d) Chlornitroderivate.
e) Einführung der Amido- und Arylamidogruppe.
f) Hydroxylderivate, die keine Beizenfarbstoffe sind.
g) Methylanthrachinone und Carbonsäuren, Anthrachinonmercaptane.
h) Die Beweglichkeit der Substituenten im Anthrachinonmolekül.

3. Die sauren Farbstoffe, welche man aus den bis jetzt besprochenen Anthrachinonderivaten erhält.

Tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Farbstoffe dieser Klasse und deren Bildungsweisen.

4. Beizenfärbende Anthrachinonfarbstoffe.

a) Das Alizarin und seine Verwandten.
b) Polyoxyanthrachinon und die Reaktion von *Bohn-Schmidt*.
c) Die Gruppe der Anthrachinonchinoline, „Alizarinblau"-Gruppe.
d) Tabellarische Zusammenstellung der wichtigeren Hydroxylderivate des Anthrachinons.
e) Die Gruppe des „Alizarinschwarz", Naphthazaringruppe.

NB. Diese Klasse (4e) gehört nicht zu den Anthrachinonfarbstoffen, zeigt aber in ihrem ganzen Chemismus derartige Analogien zum Alizarin, daß sie hier behandelt werden soll.

5. Anthrachinonderivate, welche aus der Hydrosulfitküpe färben.

Das Alizarinblau, -grün und das Rubinol leiten bereits zu den wichtigen Küpenfarbstoffen über.

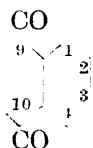
1. Acyl-Derivate.
   α) „Algol"-Farbstoffe, welche in diese Klasse gehören.
   β) Anthrachinoncarbonylderivate.
2. Dianthrachinonylamine; Sulfide usw. Indanthrenrot, Algolrot usw.

6. Hochmolekulare Anthrachinonküpenfarbstoffe.

a) Die Indanthrengruppe.
b) Die Indanthrendunkelblau- oder Violanthrengruppe.
c) Die Pyranthrongruppe.
d) Die Cibanongruppe aus Methylbenzanthronen.

7. Allgemeine Bemerkungen über die Anthrachinonküpenfarben.

Echtheiten; Verwendung und Konkurrenten; Aussichten.

Ausgangsmaterialien.

Anthrachinon
gelbe, sublimierende Nadeln
(rhombisch)
Smp. 285; Sdp. 382°.
(Ann. 122, 301.)

Als Ausgangsmaterial für Anthrachinon dient möglichst reines, aus Pyridinbasen umgelöstes Rohanthracen. Die Oxydation erfolgt mit Natriumbichromat und Schwefelsäure, wobei die möglichst feine Verteilung des Anthracens wesentlich ist. Diese feine Verteilung wird durch Sublimation mit Wasserdampf von 220° und Niederschlagen der Dämpfe mit kaltem Wasser erreicht. Wichtig ist, daß das Anthracen bei der Abschreckung mit Wasser nicht schmelze, sondern als „Schnee" erhalten werde. (Details finden sich in *Gnehms* Zusammenstellung, die wohl etwas veraltet, aber im Prinzip richtig ist. S. auch *Fierz*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie.)

Das bei 90° oxydierte Rohprodukt wird durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 125° von Verunreinigungen befreit und dann, nach dem langsamen[1]) Verdünnen bei 100° mit Wasser, abfiltriert, ausgewaschen und wieder mit Wasserdampf sublimiert. Technisch reines Anthrachinon schmilzt bei gegen 275° und ist sozusagen chemisch rein. Selbst geringe Mengen an Methylanthrachinon machen Anthrachinon unbrauchbar zur Alizarinfabrikation.

[1]) Gießt man die Reinigungsschmelze einfach in H_2O, dann entstehen oft unfiltrierbare schleimige Niederschläge.

Neuere Vorschläge, welche allerdings noch keinen durchschlagenden Erfolg hatten, benützen Salpetersäure[1], NO_2[2], Chlorat[3], Schwefelsäure und Luft[4], unter Mitwirkung von Katalysatoren in Eisessig, zur Oxydation[5]. Bei Benützung ganz reinen Anthracens sind die Ausbeuten an Anthrachinon bei der NO_2-Methode in Nitrobenzol quantitativ. Dagegen ist man auch bei dieser Darstellungsweise gezwungen, falls technisches Anthracen verwendet wurde, nach der Oxydation eine gründliche Reinigung des Rohproduktes vorzunehmen, und die Frage der Rentabilität ist noch offen. Auch die Chloratmethode, die während des Krieges benutzt wurde, muß noch weiter studiert werden und die katalytische Arbeitsweise mit Luft ist erst im Versuchsstadium.

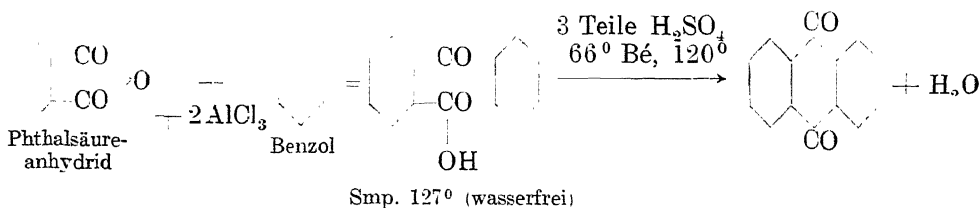
Allen diesen interessanten Vorschlägen haftet der gemeinsame Nachteil an, daß man kein Chromsulfat oder Chromalaun als Nebenprodukte erhält, welche von der Gerberei in sehr großen Quantitäten aufgenommen werden. Man kann sagen, daß das zur Oxydation des Anthracens verwendete Natriumbichromat umsonst mittels Anthracen zum Chromisalz reduziert wird, während man sonst teure Chemikalien, wie Glucose, SO_2 u. a. m. dafür verwenden muß. (Elektrolytische Re-Oxydation des Chromisalzes.)

Die Fabrikation des Anthrachinons ist ein typischer Fall der gegenseitig bedingten Fabrikation zweier Hauptprodukte. Damit ist natürlich keineswegs gesagt, daß nicht die SO_2-Methode zur Darstellung von Chromisalz, bei der das Chromat die nötige Menge Schwefelsäure zur Alaunbildung zum Teil selbst erzeugt, bei der Aufnahme einer neuen Anthrachinonfabrikation nach den oben erwähnten Methoden in die Lücke springen könnte.

Die Anthrachinondarstellung über Phthalsäure-Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon verläuft sozusagen quantitativ, sie kann aber vorläufig nur unter ganz besonderen Umständen neben der Anthracenmethode bestehen[6].

Formulierung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + 2\,AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix}CO-C_6H_5\\CO-OH\end{matrix} \xrightarrow[66^0\ \text{Bé},\ 120^0]{3\ \text{Teile}\ H_2SO_4} C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4 + H_2O$$

Phthalsäureanhydrid — Benzol — Smp. 127° (wasserfrei)

[1]) D.R.P. 283213 (Gr. E.) XII. 404.

[2]) D.R.P. 268049 (B.) XI. 541 und D.R.P. 284179 (Gr. E.) XII. 407.

[3]) D.R.P. 273318 (M.) XII. 407 und D.R.P. 273319 (M.) XII. 408.

[4]) D.R.P. 292681 (M.) XIII. 384 und D.R.P. 168291 (*Walther*) VIII. 29 und *A. Wohl*, D.R.P. 347610 XIV. 836—839 [23. VI. 1916].

[5]) *Chem Fabriken Worms A.-G.*: C. 27370 (1915), 28554 XIII. 385.

[6]) *G. Heller* und *W. Schultze*: Ber. **41**, 3627 (1908); Zeitschr. ang. Chem. **19**, 669 (1906).

Trotzdem ist diese Methode, welche ein sehr reines Anthrachinon liefert, in den Vordergrund getreten, und es ist zu vermuten, daß beide Verfahren je nach den äußeren Bedingungen nebeneinander weiter bestehen. Man muß immer im Auge behalten, daß das Anthrachinon ein sehr billiges Ausgangsmaterial der Farbenindustrie darstellt. Das Kilogramm 100%iges Anthracen kostete 1912 nur 37 Cts. Schweizer Währung[1]) und das Kilogramm Anthrachinon stellte sich auf höchstens einen Franken ab Fabrik. Offeriert war Rein-Anthrachinon 1910 zu ca. 1,60—1,75 Frs. frei Station Basel inklusive Fracht, Zoll und Packung.

Über die Gewinnung von Anthrachinonderivaten über Anthracensulfosäuren und Dichloranthracensulfosäuren siehe u. a. *Gnehm* S. 22, D.R.P. 73961 (1898) III. 196. Darstellung von Anthrapurpurin (1.2.7-Trioxyanthrachinon). S. auch die Einleitung zum Alizarin.

Im Laufe der Zeit ist es gelungen, eine Reihe von Anthrachinonderivaten technisch über substituierte Phthalsäuren und Benzoylbenzoesäuren zu gewinnen. Die Phthalsäuren sind z. T. die gleichen, wie sie zur Darstellung von Eosinen und Rhodaminen dienen. Besondere Verdienste um die Bearbeitung dieses schwierigen Gebietes hat sich *Villiger*, der ehemalige langjährige Mitarbeiter *Ad. v. Baeyers*, erworben.

Phthalsäure wird heute auf drei verschiedene Arten technisch gewonnen.

1. Naphthalin (bzw. dessen Sulfosäuren) werden mit Chromsäure oxydiert und das Chromisalz immer wieder elektrolytisch zu CrO_3 regeneriert.

2. Naphthalin wird nach dem Vorschlag von *Sapper*[2]) mit Schwefelsäure und Mercurisalz oxydiert.

3. Naphthalin wird nach dem Vorschlag von *Gibbs*[3]) und *Wohl*[4]) mit Luft katalytisch oxydiert unter Mitwirkung von Vanadiumoxyd oder Molybdänoxyd. Es sei auf die Besprechung anläßlich der Behandlung des Indigo hingewiesen. Alle drei Verfahren werden ausgeübt und können bei richtiger Installation gegeneinander konkurrieren. Möglich ist, daß das katalytische Verfahren von *Gibbs* und *Wohl* als das billigste den Sieg davontragen wird.

Aus der Phthalsäure stellt man durch Chlorieren die verschiedenen mono-, di-, tri- und tetra-Chlorphthalsäuren dar, welche nicht nur zur Gewinnung von Phthaleïnen und Indigoderivaten, sondern auch zur Darstellung einer Reihe von wichtigen Halogenderivaten des Anthrachinons dienen. Diese sollen aber unter den Halogenderivaten des Anthrachinons besprochen werden.

Über die p-Toluyl-o-Benzoesäure stellt man auch das wichtige Methylanthrachinon dar[5]), welches das Ausgangsmaterial für die β-Anthrachinoncarbonsäure[6]), sowie für das Pyranthron, das Pseudopurpurin und interessante Küpenfarbstoffe bildet. β-Chloranthrachinon[7]) wird ebenfalls in quantitativer Ausbeute über die p-Chlorbenzoylbenzoesäure erhalten.

Durch Nitrierung und Reduktion der Benzoylbenzoesäurederivate kann man zu einer ganzen Reihe von interessanten Anthrachinonen gelangen, die bis jetzt zu vielen Patentansprüchen geführt haben, ohne daß sie größere technische Bedeutung erlangt hätten.

[1]) Siehe *Lunge* und *Köhler*: Teer und Ammoniak, 5. Aufl., S. 592 (1912).
[2]) *B.A.S.F.*, D.R.P. 91202 (Frdl.) IV. 164. [3]) *Gibbs*: A.P. 1 285 117 (1917).
[4]) *Bad. Anilin- und Sodafabrik*, Schweizer P. 88189 (Juni 1916). *Wohl*; D.R.P. 379822; XIV. 450 [1916].
[5]) Ber. **41**, 3632, *Heller* (1908); vgl. D.R.P. 250742 *B.A.S.F.* (Frdl.) XI. 594.
[6]) Ber. **41**, 3627, *Heller* (1908); D.R.P. 80407 M. (Frdl.) IV. 335.
[7]) Ber. **41**, 3627, *Heller* (1908); D.R.P. 75288 M. (Frdl.) III. 260.

Beispiel[1]:

1.2-Amidochloranthrachinon und 2.3-Amidochloranthrachinon

Das mit einem * bezeichnete Cl-Atom ist wie in Dinitrochlorbenzol sehr reaktionsfähig und ermöglicht es, alle möglichen Anthrachinonderivate zu gewinnen.

Benzanthrone.

Die Arbeiten von *Rolland Scholl* und *O. Bally* haben eine Reihe von neuen und technisch wichtigen Anthrachinonabkömmlingen zutage gefördert. Durch Übertragung der *Skraup*schen Chinolinsynthese auf das stickstofffreie Anthrachinon und seine Derivate gelangt man zu Ringgebilden, welche einen vierten 6-Ring aufweisen. Schematisch verläuft die Reaktion folgendermaßen:

Anthrachinon (CO, CO) + Glycerin (H.C—OH, H.C—OH, H.C—OH) + H_2SO_4 resp. $-4\,H_2O$ $+H_2$ = Benzanthron (CH, HC, CH, CO)

Anthrachinon. Smp. 285°; Sdp. 382°

Glycerin

Benzanthron, gelbe Nadeln Smp. 170°

Ber. 38, 194 (1905) *Bally*.

Das Auftreten von Sauerstoff in der Reaktionsgleichung stört den Reaktionsverlauf, so daß man verschiedene Modifikationen dieser Darstellungsweise vorgeschlagen hat.

Scholl nahm an Stelle des Anthrachinons das Anthranol,

COH — CH — Smp. 120°

CO — CH_2 — desmotrop mit Anthron Smp. 155°

Ann. 379, 37; *Scholl*: Ber. 44, 1656 (1911).

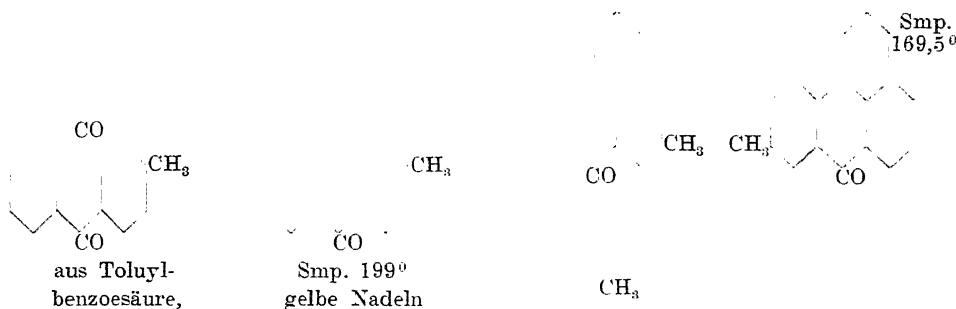
erhalten durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig oder einfacher[2]) mit Al in H_2SO_4 von 90%. Dieses gibt Ausbeuten bis zu 95% der Theorie. Die weitere, ebenfalls von

[1]) D.R.P. 148110 (*Ciba*) VII. 192. [2]) D.R.P. 201542 (By.) IX. 682.

Scholl entdeckte Modifikation gebraucht zur „Entfernung" des Sauerstoffes Anilinsulfat[1], welches zu unbekannten Produkten oxydiert wird. Man sublimiert das Benzanthron am besten im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf.

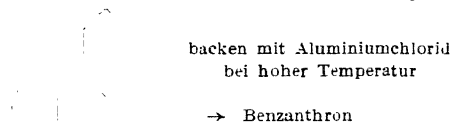
Das Benzanthron, sowie seine Halogen- und Alkylderivate geben bei der Alkali- oder Schwefelschmelze sehr wertvolle Küpenfarben. (Indanthrenviolettgruppe; Cibanonfarben.)

Beim Methylbenzanthron, erhalten aus p-Toluylbenzoesäure bzw. dem Anthranol,

CO CH_3 CO aus Toluylbenzoesäure, — CH_3 CO Smp. 199° gelbe Nadeln — CH_3 CO — CH_3 CO — CH_3 CO Smp. 169,5°

können nach der Theorie 4 isomere Methylbenzanthrone entstehen. Es scheint, daß in der Tat verschiedene Produkte entstehen, da es außerordentlich schwierig ist, ein reines Methylbenzanthron mit konstantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Durch direktes Halogenieren[3]) oder durch Verwendung von β-Halogen-Anthrachinonen[4]) gelangt man zu Chlor- (Brom-) Benzanthronen.

Wissenschaftlich interessant ist, daß man Benzanthron auch aus Phenyl-α-Naphthylketon erhalten kann[5])

backen mit Aluminiumchlorid bei hoher Temperatur → Benzanthron

Die Ausbeute an Phenyl-α-Naphthylketon beträgt aber nur 50%, so daß die Methode zu teuer ist. Die Kondensation zum Benzanthron verläuft mit gegen 80% Ausbeute (eigene Versuche).

Sulfosäuren des Anthrachinons.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder von rauchender Schwefelsäure auf Anthrachinon entstehen Anthrachinonsulfosäuren. Gewöhnliche konzentrierte englische Schwefelsäure reagiert erst bei so hoher Temperatur, daß schon eine weitergehende Oxydation des Anthrachinons eintritt (*Bohn-Schmidt*sche Reaktion s. S. 538), weshalb man heute immer Oleum von mäßiger Konzentration anwendet.

Die Sulfogruppe tritt in 1- oder 2-Stellung zur Carbonylgruppe ein, und zwar entsteht je nach der Temperatur und den Mengenverhältnissen Mono- und Disulfosäure neben noch unverändertem Anthrachinon. Mit reiner Schwefelsäure und Anhydrid treten die Sulfogruppen zum über-

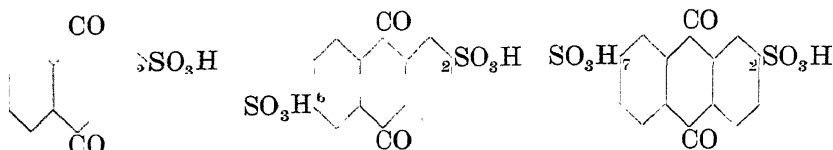
[1]) Wie bei der Darstellung von Alizarinblau aus (β-Nitro-) oder β-Amido-Alizarin, Nitrobenzol und Glycerin. D.R.P. 176018 (Bad.) VIII. 372.

[2]) D.R.P. 200335 (Bad.) IX. 817. [3]) D.R.P. 193959 (Bad.) IX. 821.

[4]) D.R.P. 205294 (Bad.) IX. 820.

[5]) *Scholl, R.*: Ann. **394**, 143 (1912). B. Ber. **44**, 1656 (1911); für das Keton Compt. rend. **153**, 393 (1911).

wiegenden Teile in β-Stellung. Es entstehen die 2-Sulfosäure und die 2.6- und 2.7-Disulfosäure

CO $_2SO_3H$ CO — CO · CO $_2SO_3H$ SO_3H^6 CO · CO SO_3H_7 $_2SO_3H$ CO

und ganz wenig α-Mono, α-α-Di- und α-β-Disulfosäuren (1; 1.5; 1.8; 1.6; 1.7).[1])

Die Gegenwart selbst sehr geringer Mengen von Quecksilber oder auch Selenverbindungen (?) dirigiert die Sulfogruppe fast ausschließlich in α-Stellung [2]), wenigstens gilt dies für die Monosulfuration, wogegen die zweite Sulfogruppe nur zu ca. 70 % wieder in α-Stellung eintritt [3]). Die Analogie mit den Verhältnissen in dem Naphthalingebiete ist überraschend.

Es ist verhältnismäßig leicht, die Mengenverhältnisse quantitativ zu bestimmen, indem die 1.5-Disulfosäure in konz. H_2SO_4 schwerlöslich ist und abfiltriert werden kann [4]), wogegen die 1.8; 1.6 und 1.7-Disulfosäuren in Lösung bleiben. Die α-α-Derivate (1.5 und 1.8) können ohne weiteres in die 1.5- und 1.8-Dichloranthrachinone übergeführt werden, wogegen die 1.6- und die 1.7-Disulfosäure nur eine Sulfogruppe leicht gegen Chlor austauschen (siehe Darstellung der Chloranthrachinone).

Die Mengenverhältnisse der entstehenden Anthrachinonsulfosäuren sind ungefähr wie folgt [5]):

1. Ohne Katalysatoren (Hg, Se) [6]).

Monosulfuration:	Disulfuration:
97 % β; 3 % α (immer entsteht etwas Disulfosäure, auch wenn bis 50 % des Anthrachinons unverändert bleibt).	je ca. 50 % 2.6 und 2.7 neben wenig Isomeren.

2. Mit Katalysatoren (Hg, Se) [6]).

Monosulfuration:	Disulfuration:
97 % α; 3 % β (auch hier bleiben 30—50 % des Anthrachinons unverändert).	45—50 % 1.5 27 % 1.8 5 % 1.6 und 15 % 1.7 und wenig Oxydationsprodukte.

[1]) *Schmidt*: B. Ber. 37, 66 (1904) und auch *Illjinski*: B. Ber. 36, 4294 (1903); *Friedländer* VII, 194. D.R.P. 149801 (By.); *Liebermann*: Ber. 37, 646 (1904); 13, 47 (1880); *Dünschmann, M.*: Ber. 37, 331 (1904). Am. chem. soc. 43, 2104 (1921) Reid usw. In dieser Publikation ist eine elegante Methode zum Nachweis von α-Sulfosäuren neben β-Sulfosäuren beschrieben. Sie beruht auf der Reaktionsfähigkeit und leichten Ersetzbarkeit der α- und nur der α-ständigen Sulfogruppe durch die Mercaptogruppe, mit wässerigen Lösungen von Alkylmercaptanen. Es ist auf diese Art gelungen, 1,3—1,5 % α-sulfosaures Natrium im technischen Silbersalz nachzuweisen.

[2]) D.R.P. 149801 (By.) VII. 194.

[3]) Siehe dagegen *R. E. Schmidts* Vortrag, abgedruckt in Bull. d. l. Soc. Industrielle de Mulhouse 84. Heft 6, S. 441 (1914).

[4]) Ber. 37, 66 (1904); 36, 4194 (1903); D.R.P. 157123 (Frdl.) VIII. 230.

[5]) Der Reaktionsmechanismus der „Quecksilbersulfuration" wurde von *Dimroth*, Ber. 40, 2411 (1907) eingehend studiert.

[6]) Siehe die Diss. Zürich 1925/26 von *A. Krebser* und *W. Anderau*.

Durch Verdünnen mit Wasser auf 50 % Schwefelsäure fällt nach längerem Stehen die 1.8-Säure fast

Die genauen Versuche *W. Anderaus* haben ergeben, daß bei der Sulfuration des Anthrachinons mit Oleum in Gegenwart oder Abwesenheit von Quecksilbersalzen in dem Augenblicke, wo kein unverändertes Anthrachinon nachweisbar ist, rund 92% Disulfosäure und nur 8% Monosulfosäure vorhanden ist. Quecksilbersulfat beschleunigt die Sulfuration um ca. 30% der Zeitdauer. (Dissertation Zürich 1926.)

Die Alkalisalze der 1.5-Säure sind ziemlich schwer löslich (besonders das Kaliumsalz). Auch die Salze der α- und der β-Monosulfosäure sind wenig löslich und fallen aus ziemlich verdünnter, sogar stark schwefelsaurer Lösung durch Zusatz von NaCl oder KCl aus.

Die Sulfogruppen treten nicht in den gleichen Kern und niemals bilden sich ortho- oder para-Disulfosäuren.

Bei heftigerer Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid nimmt das Anthrachinonmolekül keine oder nur äußerst schwer weitere Sulfogruppen auf. Die Schwefelsäure oxydiert das Anthrachinon, wobei, je nach der Temperatur, Konzentration der Schwefelsäure und bei Gegenwart anderer Agenzien, wie Borsäure, Arsensäure, Quecksilber oder Selensalz und salpetriger Säure Oxy-Derivate entstehen. Diese Verhältnisse sind unter den Hydroxyanthrachinonen und der sogenannten *Bohn-Schmidt*schen Reaktion erläutert.

Die dirigierende Wirkung von Quecksilbersalzen zeigt sich nicht nur beim unsubstituierten Anthrachinon, sondern, wie *Illjinsky* [1]) gefunden hat, bewirkt die Gegenwart dieser Verbindungen z. B. auch bei der Sulfuration des Alizarins die teilweise Bildung von α- und α-β-Disulfosäuren. Siehe Alizarin S und die Zusammenfassung „Über die Beweglichkeit der Substituenten“ im Anthrachinonmolekül.

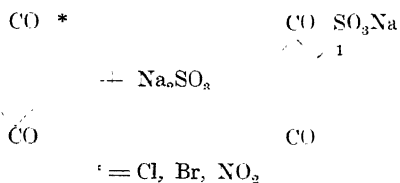
Nach D.R.P. 170329 (Wed.) VIII. 233, vergleiche auch D.R.P. 202398 (Wed.) IX. 671, soll bei der energischen Sulfuration von Silbersalz mit 40% Oleum und Quecksilber bei 180° eine Trisulfosäure von unbekannter Konstitution neben 1.6- und 1.7-Disulfosäure entstehen (? ?).

Neben der klassischen Sulfurationsmethode gibt es noch einige andere, welche ursprünglich der Naphthalin-Benzolchemie entnommen sind. Genau wie sich Nitrobenzol und Nitronaphthalinderivate, sowie deren Chlorprodukte mit Sulfit oder Bisulfit in Sulfosäuren verwandeln lassen, so entstehen auch aus Chlor- und Nitro-Anthrachinonen leicht Sulfosäuren [2]):

CO *   CO SO_3Na (1)

$+ Na_2SO_3$

CO   CO

$* = Cl, Br, NO_2$

Ferner lassen sich Sulfogruppen in das Chinizarin, Purpurin und Alizarinbordeaux leicht durch die Einwirkung von Sulfit und einem Oxydationsmittel (MnO_2) einführen [3]).

Auch aus den Mercaptanen entstehen unter Umständen die Sulfosäuren [4]). Vgl. S. 484; Fußnote 1 u. S. 508 und umgekehrt.

quantitativ aus, die Restsäuren müssen ausgesalzen werden. Eine genauere Trennung ist zu erzielen durch fraktionierte Krystallisation der Calciumsalze, ist aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit (0,5—1 Teil in 100 Teilen Wasser für die α-Säuren) ziemlich umständlich.

[1]) Ber. **36**, 4194 (1903); D.R.P. 205965 (Wed.) IX. 687; D.R.P. 210863 (Wed.) IX. 688.

[2]) D.R.P. 164292 (By.) VIII. 231; D.P.P. 167169 (By.) VIII. 232; Ber. **37**, 66 (1904); vgl. auch D.R.P. 288878 (By.) XII. 453; Ann. 160 (137); 158 (319).

[3]) D.R.P. 287867, 288474, 289112 (By.) XII. 436ff. (1914).

[4]) D.R.P. 290084 (Gr. E.) XII. 439 (1914).

Nitroanthrachinone.

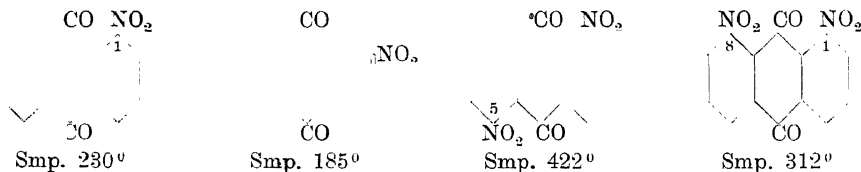
Nitrogruppen treten vorwiegend in α-Stellung.

Das Anthrachinon ist gegen Salpetersäure ziemlich indifferent, nimmt aber, wenn einmal die Reaktion eingesetzt hat, sehr leicht sofort 2 Nitrogruppen auf. Es ist deshalb schwierig, reines Mononitroanthrachinon [1]) zu erhalten und die Aufgabe, über α-Nitroanthrachinon reines α-Amidoanthrachinon darzustellen, ist noch nicht technisch einwandfrei gelöst. *Fritz Ullmann* [2]) schlägt vor, das α-Nitroanthrachinon aus Gemischen mit Dinitrokörpern im Vakuum abzudestillieren (27 mm Druck Hg); ob diese elegante Methode technisch ist, bleibt abzuwarten [3]).

Die Dinitrierung des Anthrachinons [4]) liefert eine Reihe verschiedener Isomeren, $\alpha\alpha$-, $\alpha\beta$- und $\beta\beta$-Dinitroprodukte. Nach *Battegay* [5]) sind die Mengenverhältnisse folgende: 37% 1.5, Smp. 422°; 37% 1.8, Smp. 312°; 4,2% 1.7, Smp. 293°; 3.6% 1.6, Smp. 256°; 6% 2.6, Smp. 300°; 4% 2.7, Smp. 262°. *Eckert* gibt ganz andere Verhältnisse an. Monatshefte f. Chemie **35**, 297.

Man war früher der Meinung, daß der schwerlösliche Bestandteil des technischen Dinitroanthrachinons aus reinem 1.5-Dinitroanthrachinon bestehe, und die Anthracenblaupatente sprechen immer vom 1.5-Dinitrokörper, meinen jedoch das Gemisch von 1.5- und 1.8-Produkt.

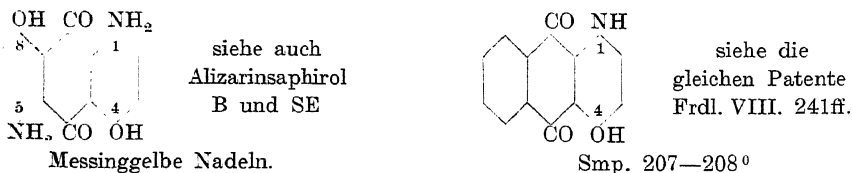
Das reine 1.5-Dinitroanthrachinon ist am leichtesten durch sehr lange andauernde Extraktion des rohen Gemisches mit Alkohol oder Aceton zu erhalten, wobei die andern Nitroderivate in Lösung gehen. β-Nitroanthrachinon [6]) erhält man über das Diazoniumsalz des β-Amidoanthrachinons nach der *Sandmeyer*schen Reaktion oder aus dem 2-Amido-3-Nitroanthrachinon durch Eliminierung der Amidogruppe. Bis jetzt sind nur das 1.5-Dinitroanthrachinon sowie das 1.8-Derivat von Bedeutung, da sie das Ansgangsmaterial für die reinen Polyoxyanthrachinone darstellen (s. Anthracenblau und Alizarincyanine).

CO NO_2 / 1 / CO	CO / NO_2 / CO	CO NO_2 / 5 / NO_2 CO	NO_2 CO NO_2 / 8 1 / CO
Smp. 230°	Smp. 185°	Smp. 422°	Smp. 312°

Die Nitroanthrachinone zeigen die zu erwartenden Eigenschaften aromatischer Nitrokörper. Sie lassen sich zu Hydroxylamino- und Aminokörpern reduzieren. Das 1.5-Derivat läßt sich wie 1.5-Dinitronaphthalin partiell zu 1-Amido-5-Nitroanthrachinon verwandeln und die Hydroxylaminokörper geben, mit 80%iger Schwefelsäure erhitzt, die p-Amidooxyanthrachinone.

Man kann das 4.8-Diamidoanthrarufin zum Beispiel aus 1.5-Dichloranthrachinon herstellen, indem man es zuerst in den 1.5-Anthrachinondiphenyläther überführt, diesen hexanitriert, dann verseift und schließlich reduziert. Zwei Nitro- oder Sulfogruppen treten in die Phenylgruppen ein. Vgl. D.R.P. 158531, 170728 uud 164129, VIII. S. 241ff.

OH CO NH_2 / 8 1 / 5 4 / NH_2 CO OH

siehe auch Alizarinsaphirol B und SE

Messinggelbe Nadeln.
Smp. ?? Zersetzung!

Lösung in konz. Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Borsäure prachtvoll grünblau, intensive rote Fluorescenz, $\lambda = 617{,}0$; $567{,}8$.

Schmidt und *Gattermann*: Ber. **29**, 2934 (1896).

siehe die gleichen Patente Frdl. VIII. 241ff.

Smp. 207—208°

Metallisch-grünglänzende Blättchen. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Borsäure prachtvoll eosinrot mit intensiver gelber Fluorescenz. 5 scharfe Banden $\lambda = 571{,}0$; $527{,}5$; $490{,}0$; $465{,}0$; $426{,}7$.

[1]) Ann. **388**, 203. *Lauth*: Compt. rend. **137**, 662.
[2]) *F. Ullmann*: D.R.P. 281490 XII. 411.
[3]) Das so erhaltene α-Nitroanthrachinon ist nach meinen Versuchen unrein.
[4]) *Römer*: Ber. **16**, 363 (1883); *Böttger*: Ann. **160**, 185; *Noelting*: Ber. **39**, 638 (1906).
[5]) Bul. soc. ind. Mulh. **86**, 628 und Compt. rend. **173**, 717; D.R.P. 167699 (M.) VIII. 266.
[6]) *Kaufler*: Ber. **37**, 63 (1904) und *Scholl*: Ber. **37**, 4434 (1904).

Diese beiden Körper können auch auf andere Weise erhalten werden[1]) und haben großes praktisches und theoretisches Interesse, da sie die Grundsubstanzen sehr wichtiger Farbstoffe sind. (Siehe Alizarinirisol; Alizarinsaphirol; Alizarincyanine; Algolbrillantviolett.)

Die Umsetzungen der Nitrokörper sind zusammenfassend unter „Die Beweglichkeit der Substituenten im Anthrachinonmolekül" behandelt, s. S. 508.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß fast alle Anthrachinonderivate, welche Nitrogruppen durch direkte Nitrierung enthalten, nach den Untersuchungen *R. E. Schmidts* überwiegend α-Nitroderivate sind[2]).

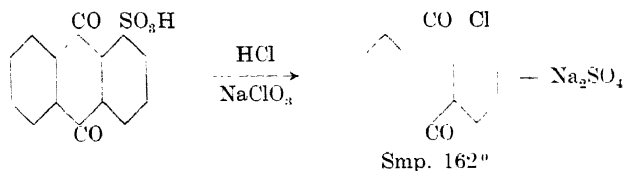
Halogenderivate des Anthrachinons.

Das Anthrachinon reagiert schwer mit Halogenen, und wie bei der Nitrierung findet entweder keine Einwirkung oder dann eine mehrfache Substitution statt.

Die Monochlor- und Bromanthrachinone lassen sich leicht auf einem Umwege gewinnen.

Die α-Sulfosäure des Anthrachinons spaltet in der Siedehitze bei der Behandlung mit Chlor (Brom unter Druck) oder $NaClO_3$ in Gegenwart von Mineralsäuren (am besten Salzsäure, nicht Kochsalz und Schwefelsäure) quantitativ die Sulfogruppe ab und geht in das schwefelgelbe unlösliche α-Chloranthrachinon[3]) über:

CO SO_3H — CO (Anthrachinon-α-sulfosäure) $\xrightarrow[NaClO_3]{HCl}$ CO Cl — CO (α-Chloranthrachinon) $- Na_2SO_4$

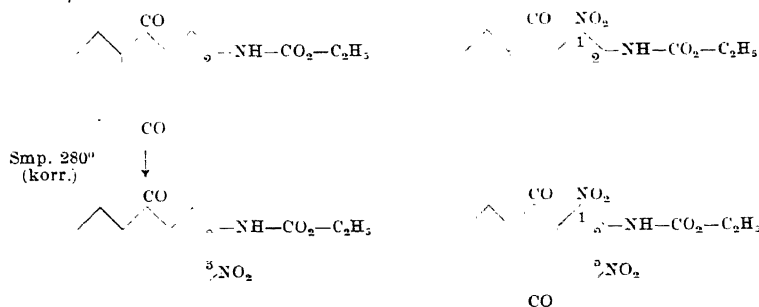
Smp. 162°

Auch das β-Sulfoanthrachinon ist, wenn auch sehr viel langsamer, der gleichen Reaktion zugänglich[4]). (Dabei entsteht immer etwas Anthrachinon!)

---

[1]) z. B. aus Alizarinsaphirol B + Na_2S bei 100°.

[2]) Siehe Ber. 37, 66 (1904) und Ber. 15, 1514 (1882); Ber. 17, 899 (1884). In der betreffenden Abhandlung handelt es sich um die Darstellung von 1.6- und 1.7-Nitrosulfosäuren aus β-Sulfosäure durch Nitrierung. Nach der ursprünglichen Literaturangabe (*Claus*: Ber. 15 und 17. loc. cit.) wird den beiden Nitrosulfosäuren oder α- und β-*Claus*schen Säuren die Stellung 1.2 und 1.3 zugewiesen, die Konstitution wurde von *Schmidt* aber einwandfrei bestimmt als 1.6- und 1.7-Säure (loc. cit.). Ausnahmen davon sind bekannt geworden: so geben die Urethane des α- und des β-Amidoanthrachinons neben α-Nitroanthrachinonen auch gewisse Mengen an β-Mono- und α-β-Dinitroanthrachinonen *):

CO — CO, $_2$—$NH-CO_2-C_2H_5$ → CO — CO, $_2$—$NH-CO_2-C_2H_5$, $^3NO_2$ (Smp. 280° (korr.))

CO NO_2 (1), $_2$—$NH-CO_2-C_2H_5$ — CO; CO NO_2 (1), $_2$—$NH-CO_2-C_2H_5$, $^3NO_2$ — CO

Ebenfalls hier zu erwähnen ist die direkte Nitrierung von β-Amidoanthrachinon in Monohydrat, es entsteht dabei zur Hauptsache das 2-Amido-3-Nitroanthrachinon**), Smp. 317° (korr.).

*) D.R.P. 167410 (By.) VIII. 297; 171588 (By.) VIII. 299; 163042 (By.) VIII. 268 und 183332 (M.) VIII. 271; *Ullmann*: Ber. 46, 1805 (1913).

**) D.R.P. 290814 (Gr. E.) XII. 418; Ber. 37, 4434 (1904).

[3]) D.R.P. 205195 (By.) IX. 673 (1908).

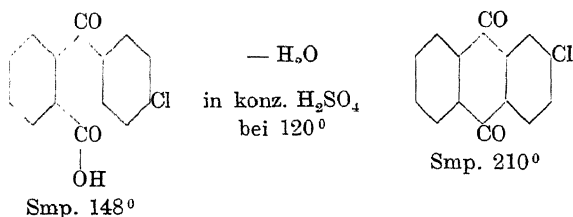
[4]) *Ullmann*: Enzykl. D.R.P. 205195 (By.) IX. 673. *Ullmann*: Ber. 44, 3128 (1911). Vgl. auch D.R.P. 128845 (Bad.) VI. 317.

Die Darstellung der beiden technisch interessanten Dichloranthrachinone 2.6 und 2.7 erfolgt nicht, wie man aus der Literatur vielleicht entnehmen könnte, über die entsprechenden Sulfosäuren (2.6 oder 2.7), weil bei der Behandlung dieser Disulfosäuren mit Salzsäure und Chlorat bei 100° gar kein Dichlorderivat gebildet wird. Man erhält diese Dichloranthrachinone dagegen in befriedigender Ausbeute (ca. 65—75% der Theorie), wenn man zuerst aus den disulfosauren Salzen mit Chlorsulfonsäure die entsprechenden Sulfochloride herstellt und diese darauf mit Thionylchlorid in die Dichloranthrachinone verwandelt. Diese Umsetzung erfolgt bei 180°. Vgl. D.R.P. 266521 (Frdl.) XI. 542 und D.R.P. 284976 (Thionylchlorid). Die Angabe in *Ullmann* Bd. 1, S. 472 ist nicht richtig.

Statt der Sulfosäure kann man auch das Nitroderivat mit Chlor behandeln, wobei NO_2 abgespalten wird [1]. Die Methode über die Sulfosäure ist für das α-Chloranthrachinon die bessere, dagegen erhält man das β-Chloranthrachinon ebenso glatt aus der p-Chlorbenzoylbenzoesäure durch Ringschluß [2]:

CO
Cl
CO
OH
Smp. 148°

— H_2O
in konz. H_2SO_4
bei 120°

CO
Cl
CO
Smp. 210°

Dichloranthrachinone erhält man aus den α-α-Disulfosäuren (1.5 und 1.8) nach der Chloratmethode; auch über die Dichlorbenzoylbenzoesäure, wobei immer zwei Isomere auftreten, und schließlich aus den entsprechenden Dichlorphthalsäuren von *Villiger*: Ann. **160**, 64; Ber. **42**, 3533 (1909):

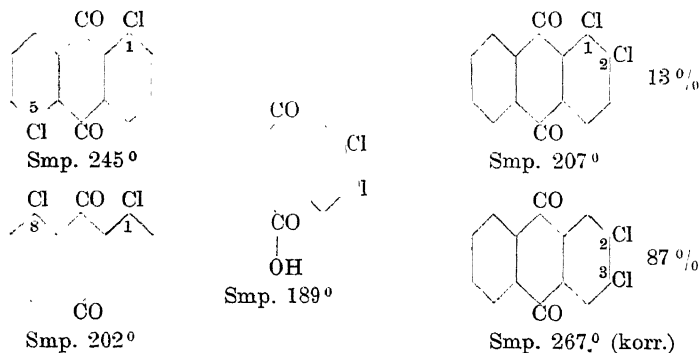
CO Cl
1
5
Cl CO
Smp. 245°

Cl CO Cl
8 1
CO
Smp. 202°

D.R.P. 205195 (By.) IX. 673.

CO
Cl
Cl
CO
OH
Smp. 189°

CO Cl
1
2 Cl
CO
13%
Smp. 207°

CO
2 Cl
3 Cl
CO
87%
Smp. 267° (korr.)

Diss. *Senn*, Zürich 1923; vgl. Ann. **381**, 11.

Es lassen sich die identischen Produkte darstellen durch Erhitzen der Sulfosäuren [3], oder besser der Sulfochloride [4] mit Thionylchlorid unter Druck. Die Methode ist wichtig für schwer ersetzbare Sulfogruppen (s. oben).

Chloriert man auf irgendeine Art Nitrosulfosäuren, so erhält man die Nitrochloranthrachinone [5] und aus Disulfosäuren durch teilweise Substitution die Chlorsulfosäuren [6].

Die Oxygruppe kann man auch hier wie in der Naphthalinreihe beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol durch Chlor ersetzen, die Ausbeuten sind schlecht [7].

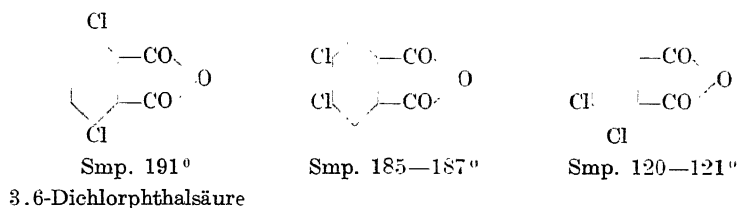
[1]) D.R.P. 254450, 252578, XI. 545, 546. *B. A. S. F.* [2]) Ber. 41, 3627 (1908); D.R.P. 75288 (M.) III. 260.
[3]) D.R.P. 267544 (M.) XI. 546 und D.R.P. 271681 (M.) XI. 547.
[4]) D.R.P. 284976 (M.) XII. 409. [5]) D.R.P. 214150 (By.) IX. 674.
[6]) D.R.P. 205913 (By.) IX. 673. [7]) D.R.P. 290879 (Agfa) XII. 409.

Klassisch ist die Darstellung des 1.2-Dibromanthrachinons aus 1.2-Dibromanthracen von *Graebe* und *Liebermann* [1]), weil über diese Verbindung das Alizarin zuerst künstlich erhalten wurde.

Nach neueren Untersuchungen von *Georgievics* und *Battegay* [2]) war das von *Graebe* und *Liebermann* dargestellte Dibromanthrachinon nicht das 1.2-, sondern das 2.3-Derivat (1.2-Dibromanthrachinon: Smp. 223°; 2.3-Dibromanthrachinon: Smp. 281°; *Graebe* und *Liebermann* fanden den Smp. 265°); denn auch das 2.3-Produkt liefert bei der Kalischmelze Alizarin. Es gilt hier, wie später *Schmidt* feststellte [3]):

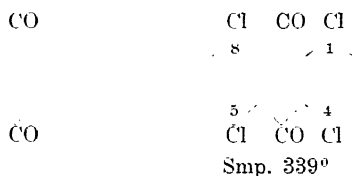
„Halogen- und Nitroanthrachinone dürfen für Konstitutionsaufklärungen niemals mit Alkali verschmolzen werden."

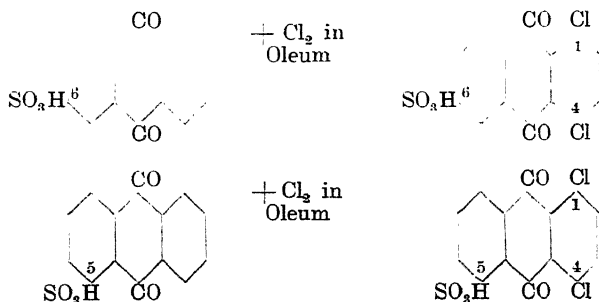
Die andern Dichloranthrachinone [4]) erhält man aus den Chlorphthalsäuren (s. S. 481 und *Ullmann*: Ann. **381**, 11).

Cl / —CO / O / —CO / Cl	Cl / Cl / —CO / O / —CO	—CO / O / Cl / —CO / Cl
Smp. 191°	Smp. 185—187°	Smp. 120—121°
3.6-Dichlorphthalsäure		

Graebe: Ber. 33, 2019 (1900); *Villiger*: Ber. 42, 3529 (1909).

Höher halogenierte Anthrachinone werden leicht erhalten durch Behandeln von Anthrachinon oder Chloranthrachinonen mit Chlor in konz. Schwefelsäure in der Gegenwart von Jod. Es entsteht so quantitativ das 1.4.5.8-Tetrachloranthrachinon [5]).

CO / CO → Cl CO Cl (8, 1) / (5, 4) Cl CO Cl

Smp. 339°

Die α-ständigen Chloratome sind mannigfacher Umsetzung fähig, wie das Chlor im Dinitrochlorbenzol. Siehe auch unter „Die Beweglichkeit der Substituenten im Anthrachinon molekül".

Die einfache Darstellung des sym. Tetrachloranthrachinons hat einen Vorläufer in der Darstellung der 1.4-Dichloranthrachinon-6-Sulfosäure oder 1.4-Dichloranthrachinon-5-Sulfosäure, beschrieben in dem D.R.P. 216071 (Bad.) IX. 677.

[1]) Ber. 2, 14, 322, 505 (1867). [2]) Bull. soc. Mulh. 86, 632 und *Georgievics* I, S. 258.
[3]) Ber. 37, 66 (1904). [4]) Siehe auch A. 381, 11.
[5]) D.R.P. 228901 (By.) X. 578 (1909); *Diehl*: Ber. 11, 179 (1878).

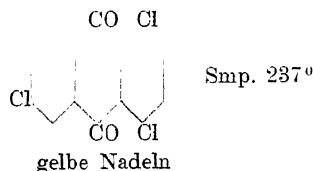
Die Dichloranthrachinonsulfosäure 1.4.6, chloriert mit Chlorat + Salzsäure gibt das 1.4.6- (1.4.7-) Trichloranthrachinon:

CO Cl

Cl

CO Cl

Smp. 237°

gelbe Nadeln

und aus der Dichloranthrachinonsulfosäure 1.4.5 erhält man das 1.4.5- (1.4.8-) Trichloranthrachinon:

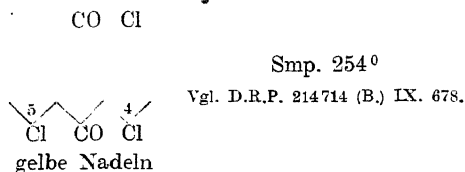
CO Cl

5 4

Cl CO Cl

gelbe Nadeln

Smp. 254°

Vgl. D.R.P. 214714 (B.) IX. 678.

Chlornitroderivate des Anthrachinons.

Chlornitroderivate des Anthrachinons werden durch direkte Nitrierung der Chlorderivate erhalten oder aus Nitrosulfosäuren durch Chlorierung (s. S. 488). Es sind verschiedene Verbindungen bekannt, z. B. das 1.4-Chlornitroanthrachinon aus α-Chloranthrachinon [1]) (verunreinigt durch Isomere)

Ausgangsmaterial für Alizarincyaningrün.

CO Cl

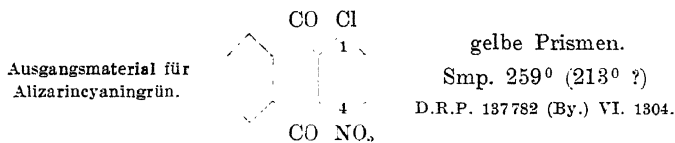
1

4

CO NO_2

gelbe Prismen.

Smp. 259° (213° ?)

D.R.P. 137782 (By.) VI. 1304.

verliert beim Kochen mit Pyridin NO_2

ferner die beiden Dichlor-Dinitroprodukte [1]) von der Formel:

NO_2 CO Cl

5 4

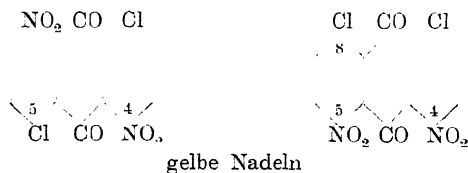
Cl CO NO_2

Cl CO Cl

8

5 4

NO_2 CO NO_2

gelbe Nadeln

und die Nitrodihalogenanthrachinone [2])

CO Cl

1

5 4

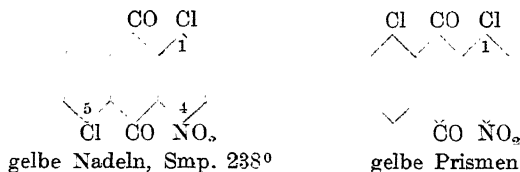
Cl CO NO_2

gelbe Nadeln, Smp. 238°

Cl CO Cl

1

CO NO_2

gelbe Prismen

In ihnen ist die Nitrogruppe so leicht beweglich, daß sie schon beim Erwärmen auf 100° teilweise abgespalten wird.

Durch Einwirkung von Polysulfid entstehen augenblicklich grüne „Küpen", aus denen Baumwolle unecht blaurot angefärbt wird. Die übrigen Umsetzungen entsprechen ganz den auf S. 494 u. 510 zu erörternden.

[1]) D.R.P. 137782 (By.) VI. 1304; M. 32, 1238. Vgl. auch die Darstellung von Derivaten des 1.4-Chlornitroanthrachinons. D.R.P. 332853 (*Ullmann*) XIII. 389.

[2]) D.R.P. 249721 (By.) XI. 550; M. 35. 1138.

Die Einführung der Amido-, der Alkylamido- und der Arylamidogruppe in das Anthrachinon.

Die Einführung des Ammoniakrestes ist eine der wichtigsten Operationen des ganzen Anthrachinongebietes. Die Amidoderivate sind die Ausgangsmaterialien wichtiger Farbstoffe, und viele Verfahren sind bekannt, um sie herzustellen.

Das α- und das β-Amidoanthrachinon[1] können aus den beiden Sulfosäuren durch Umsetzung mit konz. Ammoniak erhalten werden. Bei dieser Umsetzung wird, ähnlich einer Alkalischmelze, SO_2 abgespalten, welches als Ammoniumsulfit reduzierend auf das Anthrachinon einwirkt, wodurch die Ausbeute sehr beeinträchtigt wird. Das schädliche Sulfit wird daher nach dem Vorschlage der *B. A. S. F.*[2] durch Oxydation mittels Bichromat, Braunstein oder Arsensäure in unschädliches Sulfat oder dann durch Zusatz von Erdalkalichlorid ($BaCl_2$, $SrCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$) in unlösliches Salz übergeführt, welches auf diese Weise der Reaktion ebenfalls entzogen wird. Die zweite Modifikation ($BaCl_2$) stammt von Höchst[3], die Chlorcalcium-Chlormagnesiummethode, davon abhängig, von *Geigy* (*M. Fischer*)[4]. Das beste Verfahren für β-Amidoanthrachinon ist jenes mit Arsensäure.

Das Bariumchloridverfahren liefert gute Ausbeuten, hat aber den Nachteil, daß das gebildete, schwerlösliche Bariumsulfit nur sehr schwer vollständig zu entfernen ist. Eine weitere Methode zur Darstellung von α-Amidoanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäuren ist von der *Ciba*[5] patentiert. Sie liefert das reinste Produkt in der besten Ausbeute und gründet sich ebenfalls darauf, das entstandene Sulfit zu Sulfat zu oxydieren. Man benutzt als Oxydationsmittel Nitrobenzol oder Nitrobenzolsulfosäure, die, wie bekannt (vgl. *Weyl*), schwache Oxydationsmittel sind. Diese Methode eignet sich am besten für α-Amidoanthrachinon.

Die günstigsten Temperaturen sind 180—200° und 6—12 Stunden. Das Ammoniak soll rein sein, die Konzentration 10—25% NH_3. Die Drucke steigen gegen 40 Atmosphären. Die Ausbeuten betragen bei α-Sulfoanthrachinon über 90%, bei β-Sulfosäure erhält man im Maximum 92% der Theorie.

CO NH₂ / CO	CO / NH₂ / CO
Smp. 243°	Smp. 302°
α-Amidoanthrachinon	β-Amidoanthrachinon
rote derbe Krystalle mit Metallglanz aus Xylol	gelbrote Kryställchen aus Xylol

(Beide sehr gut aus Benzylalkohol zu krystallisieren.)

Die zweite Methode zur Darstellung von Amidoanthrachinonen besteht in der Reduktion der Nitroanthrachinone (mit Na_2S), welche auch reine Amidoanthrachinone ergeben, wenn sie rein sind[6].

Da es aber technisch bis heute fast unmöglich ist, vollkommen reine Nitro- und Dinitrokörper zu erhalten, so hat diese Methode vor der Hand wenig Bedeutung. α- und

[1]) D.R.P. 175024 (By.) VIII. 283; D.R.P. 181722 (By.) VIII. 284.

[2]) D.R.P. 256515 (*B. A. S. F.*) XI. 551; vgl. D.R.P. 135634 (By.) VI. 305.

[3]) D.R.P. 273810 (H.) XII. 411 und D.R.P. 267212 (H.) XI. 552.

[4]) Ich habe unter 14 Versuchen, auch nach dem *Geigy*schen Vorschlag, nie mehr als 65% Ausbeute an gereinigtem β-Amidoanthrachinon erhalten können.
E.P. 127223 (*Geigy*) und D.R.P. 347683 (G.) XIII. 398.

[5]) S.P. 74747 (*Ciba*); S.P. 90622 (*Ciba*); A.P. 1255719 (*Ciba*). D.R.P. 391073 XIV. 847.

[6]) Ann. 160, 149; Compt. rend. 137, 652; vgl. D.R.P. 100138 (By.) V. 245.

β-Amidoanthrachinon werden heute technisch ausschließlich über die α- und β-Sulfosäure erhalten. Die Chloranthrachinone geben schlechtere Ausbeute[1].

In speziellen Fällen kommt man mit allen diesen Reaktionen nicht aus und nur die *Ullmann*sche Methode[2]) über die Arylsulfamidverbindungen und nachträglicher Spaltung zum Amidoanthrachinon führt zum Ziel.

Die Reduktion der Nitrokörper erfolgt, wie oben erwähnt, mit Natriumsulfid oder auch nach der höchst merkwürdigen Methode von *Roland Scholl*[3], nämlich durch Kochen mit Dimethylanilin. Der Reaktionsmechanismus ist noch unaufgeklärt. Auch mit Bisulfit[4] kann man unter Umständen die Nitrogruppe reduzieren. Als Zwischenprodukte entstehen nach der *Scholl*schen Methode die Nitroamidokörper:

CO NO_2 ... $(CH_3)_2$N (!) → CO NH_2 / NO_2 CO → CO NH_2 / NH_2 CO

NO_2 CO — Smp. 422°; NO_2 CO — Smp. 200°; NH_2 CO — Smp. 319°

Auch durch Erhitzen der Nitroanthrachinone mit Ammoniak kann man die entsprechenden Amidoanthrachinone, allerdings nicht rein, erhalten[5].

Für einige wichtige Farbstoffe, wie z. B. Algolscharlach 5 G, Alizarinuranol R und 2 B, ist das 1.4-Diamidoanthrachinon das Ausgangsprodukt.

CO NH_2

Smp. 268°
Diacetat Smp. 271°

CO NH_2

Die Derivate der Diamidoanthrachinone und deren Oxyderivate zeichnen sich dadurch aus, daß sie Acetatseide anfärben. Auch die unveränderten Amine und deren Oxyderivate haben die gleiche Eigenschaft. Der Farbstoff aus 1.4-Diamidoanthrachinon und dem Sulfochlorid der Salicylsäure ist rot, jener aus Diamidoanthrarufin rotblau, jener aus Tetraamidoanthrachinon sehr rein blau [vgl. D.R.P. 405643 (Frdl.) XIV. 857][6].

COOH
CO NH—SO_2— ⟨ ⟩ OH

CO NH—SO_2—

Beispiel 2.
„British Dyes" (1923).

Man stellt das 1.4-Diamidoanthrachinon dar durch Nitrieren von α-Amidoanthrachinon, wobei aber die Amidogruppe geschützt werden muß (vgl. die Nitrierung von β-Amidoanthrachinon S. 487, Fußnote 2). Es entsteht dabei ein Gemisch des o- und p-Nitroproduktes, deren Mengenverhältnis von der schützenden Gruppe abhängt.

[1] D.R.P. 295624 (B.) XIII. 398.
[2] D.R.P. 224982 (*Ullmann*) X. 586; D.R.P. 227324 (*Ullmann*) X. 587.
[3] Ber. 37, 4692 (1904); D.R.P. 147851 (By.) VII. 177. [4] D.R.P. 78772 (M.) IV. 305.
[5] D.R.P. 6526 I. 310.
[6] Einige dieser Körper sind im Handel als Acetatseidenfarbstoffe. z.B. 1.4-Aminooxyanthrachinon = rot; 1.4-Diaminoanthrachinon = violett; 1.4.5.8-Tetraaminoanthrachinon = blau.

Glatt erhält man das 1-Amido-4-Nitroanthrachinon

CO NH_2

Smp. 296°

CO NO_2

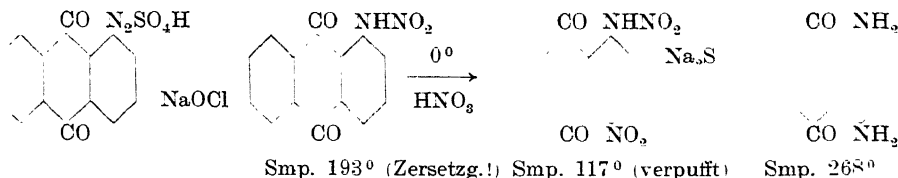
bei der Nitrierung des α-Acetylamidoanthrachinons [1]) (α-Acetyl-amido-p-Nitroanthrachinon, Smp. 258°) oder besser der entsprechenden Oxaminsäure [2]) (Smp. 226°) und, neben ziemlichen Mengen des o-Derivates, bei der Nitrierung des Urethans [3]) oder des Methylen-α-Amidoanthrachinons [4]) und nachträglicher Verseifung. Auch aus Leukochinizarin und Ammoniak, sowie aus der Diamidobenzoylbenzoesäure kann man das 1.4-Diamidoanthrachinon gewinnen. Letztgenannte Methoden sind nicht technisch.

Die Reduktion erfolgt, wie bei den meisten Nitroderivaten, mit Na_2S. [5])

Ein Verfahren der Höchster Farbwerke geht aus von α-Diazoniumsulfat, das mit NaOCl eiskalt zum Nitramin oxydiert wird; dieses nitriert und reduziert liefert das 1.4-Diaminoanthrachinon [6]).

CO N_2SO_4H — NaOCl → CO $NHNO_2$ — 0° HNO_3 → CO $NHNO_2$ / CO NO_2 — Na_2S → CO NH_2 / CO NH_2

CO | CO

Smp. 193° (Zersetzg.!) Smp. 117° (verpufft) Smp. 268°

1.4-Diaminoanthrachinon aus 1.4-Dichlor, vgl. *Ullmann*: Ann. **381**, 11.

Die Nitrierung des 1.5-Diamidoanthrachinons liefert das 1.5-Diamido-4.8-Dinitroanthrachinon nach den erwähnten Methoden [vgl. loc. cit. und D.R.P. 127780 (By.) VI. 299 und D.R.P. 158076 (M.) VII. 776], die darauf folgende Reduktion mit Na_2S oder $SnCl_2$ führt zum 1.4.5.8-Tetraamidoderivat (Smp. 332°). D.R.P. 143804 (By.) VII. 199.

Die Einführung von substituierten Aminen verläuft analog der gewöhnlichen Amidierung. Die Alkylamido-, Dialkylamido [7]) und die Arylamidoanthrachinone [8]) werden durch Erhitzen der Sulfo-, Nitro- [9]) oder Chloranthrachinone mit den Aminen erhalten und die Disulfo-, die Dinitro- und die Dichloranthrachinone geben die diamidierten Anthrachinone, wobei ganz besonders die α-α-Disubstitutionsprodukte größte technische Bedeutung erlangt haben. (Siehe die tabellarische Zusammenstellung auf S. 494.)

[1]) D.R.P. 125391 (By.) VI. 297. [2]) *Noelting*: Ber. **39**, 642 (1906). [3]) D.R.P. 167410 (By.) VIII. 297.
[4]) D.R.P. 279866 (B.) XII. 419. [5]) D.R.P. 135561 (By.) VI. 298. [6]) D.R.P. 156803 (M.) VIII. 286.
[7]) D.R.P. 144634 (By.) VII. 201. [8]) D.R.P. 142154 (By.) VII. 209.

[9]) Anmerkung. Umsetzung von 1.5-Dinitroanthrachinon mit Anilin. Die Angabe *F. Kauflers* *), daß bei der Einwirkung von Anilin auf 1.5-Dinitroanthrachinon 1.5-Phenylamidoanthrachinon entstehe, ist nicht korrekt. Wohl entsteht beim Kochen von Anilin mit dem Dinitrokörper unter heftiger Stickstoffentwicklung ein violettes Produkt. Dieses ist aber durchaus nicht einheitlich; es entstehen mindestens zwei Verbindungen, von denen die eine löslicher in Eisessig ist. Der Schmelzpunkt ist auf alle Fälle nicht 200—210°, sondern ca. 240° für das höher schmelzende; es sind jodviolette Nadeln mit Metallglanz.

Glatter, wenn auch dann nicht quantitativ, erhält man dialphylierte 1.5-Anthrachinone aus dem 1.5-Dichloranthrachinon beim Kochen mit Anilin (Toluidin) und wasserfreiem Natriumacetat.

Das 1.5-Anilidoanthrachinon, sowie das p-Toluidoderivat sind prachtvoll krystallisiert mit scharfen Schmelzpunkten: 237° und 292°.

Beide sublimieren mit jodvioletten Dämpfen.

Beim Lösen in 100%iger Schwefelsäure geben sie gelbgrüne Lösungen, die beim Zusatz von 20%igem Oleum in tief malachitgrün übergeht (Monosulfoderivat), worauf bei weiterer Einwirkung eine prachtvolle königsblaue Farbe auftritt (Disulfosäure).

(Fortsetzung d. Anm. s. nächste Seite.)

*) Z. f. T. Ch. 4, Heft II.

Die Umsetzung erfolgt am glattesten mit Halogenanthrachinonen (Alizarinreinblau, Anthrachinonviolett usw.), wogegen bei der Wechselwirkung von Nitroanthrachinonen mit Arylaminen starke Nebenreaktionen eintreten.

Zusammenstellung der Patente über Alkyl- und Arylaminoanthrachinone.

A. Alkyl- und Dialkylaminoanthrachinon.

I. Ersatz der Nitrogruppe: D.R.P. 144634 (By.) VII. 201. D.R.P. 136777 (By.) VI. 374.
II. Ersatz der Sulfogruppe: D.R.P. 256515 (Bad.) XI. 551. D.R.P. 181722 (By.) VIII. 284.
III. Ersatz des Halogens:
a) direkt: D.R.P. 136777 (By.) VI. 374.
b) über Toluolsulfoalkylamide: D.R.P. 227324 (*Ullmann*) X. 587.
IV. Ersatz der OH-Gruppe: D.R.P. 136777 (By.) VI. 374. D.R.P. 205881 (By.) IX. 716.
V. Alkylierung von Amidoanthrachinonen: D.R.P. 288825 (By.) XII. 414. D.R.P. 174131 (H.) VIII. 320.
mit HCOH: D.R.P. 156056 (By.) VIII. 288.
mit HCOH und tert. Basen: D.R.P. 236769 (M.) X. 591.

B. Arylaminoanthrachinone.

I. Ersatz der Nitrogruppe: D.R.P. 144634 (By.) VII. 201. D.R.P. 148767 (By.) VII. 210.
D.R.P. 89090 (By.) IV. 314. D.R.P. 106227 (Bad.) V. 307.
D.R.P. 139581 (By.) VII. 207.
II. Ersatz der Sulfogruppe: D.R.P. 288464 (Bad.) XII. 413. D.R.P. 142154 (By.) VII. 209.
D.R.P. 181722 (By.) VIII. 284. D.R.P. 256515 (Bad.) XI. 551.
III. Ersatz des Halogens: D.R.P. 139581 (By.) VII. 207. D.R.P. 227324 (*Ullmann*) X. 587, und saure Farbstoffe, vgl. diese.
IV. Ersatz der OH-Gruppe: D.R.P. 86150 (By.) IV. 308. D.R.P. 86539 (By.) IV. 312.
D.R.P. 151511 (By.) VII. 198. D.R.P. 165728 (By.) VIII. 289.
und Farbstoffe, vgl. diese.
V. Arylierung (C_6H_5Cl, $C_6H_4NO_2Cl$): D.R.P. 175069 (By.) VIII. 291.

C. Gemischte Alkyl- und Arylamidoanthrachinone.

D.R.P. 136778 (By.) VI. 381.

Über die Darstellung aus den entsprechenden Amidobenzoylbenzoesäuren vgl.
D.R.P. 108837 (Soc. mat. col.) V. 316.
D.R.P. 112297 (Soc. mat. col.) VI. 306 ff.

Beim Erwärmen über 40° C tritt dagegen rasche Zerstörung des Farbstoffes ein (Akridinbildung). Das Anilinderivat färbt etwas röter als das p-Toluidinderivat. Beide Nuancen sind ziemlich reine, sehr lichtechte Rotviolett.

CO SO_3H 1, 5 SO_3H CO —HCl + Chlorat→ CO Cl 1, 5 Cl CO —+ Anilin (p-Toluidin), 180°, + Na-Acetat→ CO NH—, —NH CO —10—20 %iges Oleum→

Smp. 245°

Smp. 237° (p-Toluidinderivat Smp. 293°) prächtige permanganatähnliche Nadeln, beide in H_2SO_4 conc. olivgrün

CO NH— (SO_3H) (SO_3H), —NH CO → CO NH— (SO_3H) (SO_3H)?, (SO_3H) —NH CO (SO_3H)?

kein deutliches Absorptionsspektrum

in schwachem Oleum tief malachitgrün

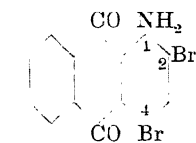
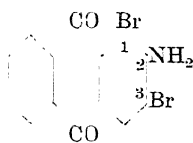
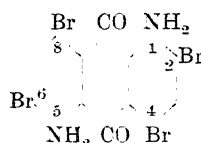
Anthrachinonviolett *B. A. S. F.*
in schwachem Oleum „königsblau"

Freie Farbstoffsäuren rotviolett (F.)

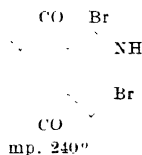
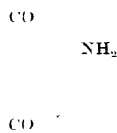
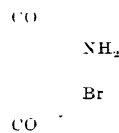
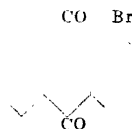
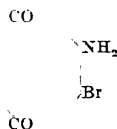
Halogen-Amidoanthrachinone.

Während, wie auf Seite 487 angeführt wurde, sich Anthrachinon nur schwierig und unter besonderen Umständen halogenieren läßt, tritt Chlor und Brom in Amidoanthrachinone mit überraschender Leichtigkeit ein.

Das α-Amido- und β-Amidoanthrachinon geben mit Brom behandelt glatt 1.2.4- und 2.1.3-Amidodibromanthrachinon [1]. Das β-Amidoanthrachinon wird zu diesem Zwecke besser acetyliert. Oft entstehen „Perbromide“, die ähnlich den Diazobenzolperbromiden ganz stabil sind und mit SO_2 in die Bromamidoanthrachinone verwandelt werden. Ein Zusatz von Natriumacetat erleichtert die Halogenierung außerordentlich.

Bekannt sind unter anderem

ziegelrote Nadeln	rote Nadeln	rote Nadeln
Smp. 222°	Smp. 240°	Smp. 300°
D.R.P. 115048 (By.) VI. 325.	*Scholl*: Ber. 40. 1701 (1907).	D.R.P. 137783 (Bad.) VI. 312.

alle erhältlich in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von Brom.

Die Darstellung von Monohalogenaminoanthrachinonen hingegen ist nicht mehr so einfach und verläuft nicht einheitlich.

Das 2-Amino-3-Bromanthrachinon kann dargestellt werden durch direkte Bromierung des 2-Aminoanthrachinons in Nitrobenzol [2] oder aus 1.3-Dibrom-2-Aminoanthrachinon umgesetzt mit einem Mol. 2-Aminoanthrachinon zum 2-Amino-3-Bromanthrachinon (2 Mol.) [3]

Ebenso wird es erhalten durch Bromieren mit 1 Mol. Brom und nachträgliches Erhitzen auf höhere Temperatur [4] oder durch Erhitzen des Bromaminoproduktes 1.2 für sich auf 220° [5].

CO Br NH₂ —220°→ CO NH₂ Br CO

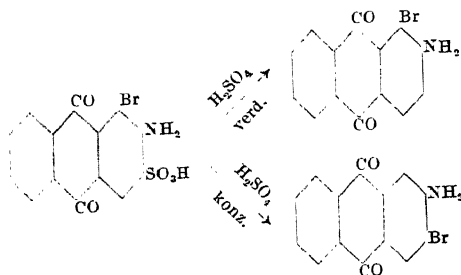
Geht man aus von der 1-Brom-2-Amino-3-Sulfosäure des Anthrachinons, erhalten durch Bromierung der 2-Amino-3-Sulfosäure, und erhitzt mit Schwefelsäure, so wird die Sulfogruppe abgespalten [6] [7]. Benutzt man dazu konz. Schwefelsäure, so bleibt das Brom in α-Stellung [7], mit verd. Schwefelsäure hingegen wandert es in 3-Stellung [6]:

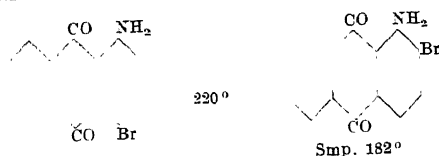
[1] Ber. 37. 4180 (1904); *Ullmann*: Ber. 49, 2165 (1916); Ber. 46, 1808 (1913).

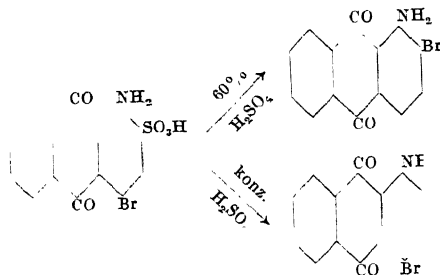
[2] D.R.P. 273809 (*Junghanns*) XII. 416 und Ann. 399, 316. [3] D.R.P. 261270 (B.) XI. 558.

[4] D.R.P. 261271 (B.) XI. 559. [5] D.R.P. 275299 (By.) XII. 415.

[6] D.R.P. 253683 (M.) XI. 554. [7] D.R.P. 265727 (B.) XI. 556 und D.R.P. 266563 (B.) XI. 557.

CO Br NH$_2$ SO$_3$H CO — H_2SO_4 verd. → CO Br NH$_2$ CO; H_2SO_4 konz. → CO NH$_2$ Br CO

Das 1-Amino-2-Bromanthrachinon wird erhalten durch direkte Bromierung in organ. Lösungsmitteln [1], ferner durch Erhitzen des 1-Amino-4-Bromanthrachinons auf 220° [2].

CO NH$_2$ CO Br — 220° → CO NH$_2$ Br CO Smp. 182°

Aus der 1-Amino-4-Bromanthrachinon-2-Sulfosäure entsteht durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé auf 180°, unter Abspaltung der Sulfogruppe und Wanderung des Broms [3], das 1-Amino-2-Bromanthrachinon; dagegen mit konz. Schwefelsäure auf 180° unter Abspaltung der Sulfogruppe das normale Hydrolysierungsprodukt [4]:

CO NH$_2$ SO$_3$H CO Br — 60° H_2SO_4 → CO NH$_2$ Br CO; konz. H_2SO_4 → CO NH CO Br

Ferner sei noch erwähnt die Darstellung von Monohalogenaminoanthrachinonen aus Dihalogen- (Polyhalogen-) Aminoanthrachinonen durch Abspaltung von Halogen mit Eisen oder Kupferpulver in Eisessig-Pyridin [5].

Über die Di- und Tetrahalogenierung von Diamidoanthrachinonen vgl. D.R.P. 104901 (By.) V. 285 und D.R.P. 137783 (Bad.) VI. 312 (loc. cit.).

Die so erhältlichen Chlor- und Bromabkömmlinge können wieder mit Aminen und Phenolen umgesetzt werden, wodurch zuerst die α-ständigen Gruppen sukzessive ersetzt werden.

Die Diamido- und Tetraamidoprodukte sind p-p-Diamidoanthrachinone, welche in der Form ihrer Sulfosäuren technisch von großer Bedeutung sind. (Siehe Alizarinreinblau; Alizarinastrol.)

Diese Umsetzungen verlaufen im Gegensatz zu jenen, bei denen Nitrogruppen ausgetauscht werden, recht glatt (80—90%).

Die Halogenamidoanthrachinone können aber auch vermittels einer modifizierten *Bohn-Schmidt*-Reaktion [6] (s. S. 538) in Amido-Oxyanthrachinone übergeführt werden.

Interessant ist, daß Nitroanthrachinone mit Br unter Druck behandelt direkt in Amidobromanthrachinone [7] übergehen.

Die erwähnten Patente enthalten auch Angaben über die entsprechenden Chloramidoanthrachinone.

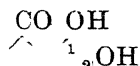
[1] D.R.P. 160169 (By.) VIII. 279.
[2] D.R.P. 275299 (By.) XII. 415.
[3] D.R.P. 263395 (B.) XI. 555.
[4] D.R.P. 265727 (B.) XI. 556 und D.R.P. 266563 (B.) XI. 557.
[5] D.R.P. 236604 (By.) X. 581.
[6] *Ullmann*: Ber. 52, 2110 (1919); D.R.P. 203083 (By.) IX. 681.
[7] D.R.P. 128845 (B.) VI. 317.

Hydroxylderivate des Anthrachinons.

Allgemeines.

Hydroxyl- oder Oxyderivate des Anthrachinons gehören zu den wichtigsten Anthrachinonabkömmlingen. Einige davon haben keine färberischen Eigenschaften, können aber durch verschiedene Operationen in wertvolle Farbstoffe übergeführt werden. Dioxy- und Polyoxyanthrachinone, welche die Zusammensetzung

CO OH
1 2 OH

CO

Alizarin („Alizarinstellung")

d. i. die „Alizarin"stellung haben, bilden mit gewissen Metalloxyden Lacke, welche zu den wichtigsten künstlichen Farbstoffen überhaupt gehören. Im Laufe der Zeit ist die außerordentlich verwickelte und wissenschaftlich interessante Chemie der Hydroxylderivate des Anthrachinons fast vollständig aufgeklärt worden. Besondere Verdienste um die wissenschaftliche und technische Ausarbeitung haben *R. E. Schmidt* von den Farbwerken vorm. *Friedr. Bayer* in Elberfeld-Leverkusen und *René Bohn* von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* in Ludwigshafen erworben. *R. E. Schmidt* hat besonders im Verein mit *L. Gattermann* in Heidelberg genaue Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus angestellt, und in einem glänzenden Vortrage vor der Société Industrielle in Mülhausen[1]) hat er einige der erhaltenen Resultate an Hand der bekannten Veröffentlichungen dargelegt.

Die wichtigsten Methoden zur Einführung der Hydroxylgruppe in den Anthrachinonkern[2]).

1. Mono- und Dioxyanthrachinone werden erhalten durch Erhitzen der Sulfosäuren mit Erdalkali auf 180—200°, wobei die Sulfogruppen ohne Nebenreaktionen durch — OH ersetzt[3]) werden. Genau gleich wie die Sulfosäuren verhalten sich die Halogenanthrachinone[4]), sowie die Nitroanthrachinone. Nitroanthrachinone spalten beim Erhitzen mit Pyridin[5]) und mit Erdalkali[6]) NO_2H ab und liefern die entsprechenden Oxyanthrachinone. Die Methode mit Erdalkali ist die beste und liefert reine Derivate in Ausbeuten von bis 90% der Theorie[7]). Man soll meist nicht über 190° gehen, da sonst Oxydation eintritt (Alizarineffekt).

[1]) Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse 84, Nr. 6. S. 423—435 [1914].
[2]) Eine detaillierte, bis 1905 vollständige Zusammenstellung findet man in *Winther*: II. S. 606—615.
[3]) D.R.P. 170108 (By.) Frdl. fehlt, und D.R.P. 106505 (M.) V. 275.
[4]) Ber. 2, 14, 332, 505, J. pr. (1) 83, 206.
[5]) D.R.P. 145238 (By.) VII. 188.
[6]) D.R.P. 158891 (By.) VIII. 253.
[7]) Über die Gewinnung von 1-Oxyanthrachinon s. S. 500. Nach diesen Methoden gewinnt man α- und β-Oxyanthrachinon; 1.5-; 1.6-; 1.7-; 1.8-; 2.6-; 2.7-Dioxyanthrachinon siehe die tabellarische Zusammenstellung auf S. 557.

1a. Gewisse Disulfosäuren des Anthrachinons geben auch mit kaustischem Natron verhältnismäßig glatt Dioxyanthrachinone, besonders die 2.6-Disulfosäure. Siehe deren Trennung von Alizarin auf S. 530. Verfahren von *Illjinsky*.

2. Dioxyanthrachinone, welche die Hydroxyle in o- oder in p-Stellung enthalten, können nicht aus den Sulfosäuren oder den Nitroderivaten erhalten werden, da diese technisch nicht zugänglich sind. Es gibt nun, man darf sagen zufälligerweise, verschiedene Methoden, welche überraschend glatt zu den technisch wichtigen o-o- und p-p-Dioxyanthrachinonen führen.

2a. 1.2-Dioxyanthrachinone und deren Oxyderivate (Trioxy) erhält man durch die Oxydationsschmelze von Mono- und Disulfosäuren des Anthrachinons. Diese Reaktion ist bis heute die wichtigste des ganzen Gebietes geblieben und dient zur Darstellung des Alizarins und seiner Abkömmlinge. Die Reaktion ist unter Alizarin eingehend besprochen, ebenso die Darstellung der 1.2.4-Trioxyanthrachinone. Auch die nachstehend behandelte Reaktion von *Bohn-Schmidt* ergibt (allerdings höher oxydierte) 1.2-Dioxyanthrachinone (Alizarinbordeaux usw.).

2b. 1.4- (5.8-) Dioxy- und Polyoxyanthrachinone können auf einer großen Anzahl von Wegen erhalten werden:

a) Durch Erhitzen von Anthrachinon mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilber als Katalysator, Borsäure zur Veresterung (S. 499) der gebildeten Hydroxyle und $NaNO_2$ ($HO.SO_2.O.NO$) als Sauerstoffquelle. An Stelle der salpetrigen Säure kann man Arsensäure (H_3AsO_4) oder MnO_2 [1]), Mn_2O_3 verwenden. Das Reaktionsschema ist unter Chinizarin erläutert. (Siehe auch Purpurin.)

b) Rauchende Schwefelsäure oxydiert unter bestimmten Verhältnissen, besonders unter Zusatz von Borsäure (als Schutzmittel gebildeter Hydroxyle) stufenweise das Anthrachinon, wobei nach und nach 6 Hydroxyle eintreten. Diese wichtige Reaktion, nach deren Entdeckern die Reaktion von *R. Bohn* und *R. E. Schmidt* genannt, dient vor allem zur Darstellung hochoxydierter Anthrachinonderivate. Auch hier wirkt Selen und Quecksilber beschleunigend. Beispiele für diese Reaktion findet man unter dem Alizarinbordeau (verschiedene Marken); Alizarinviridin; Anthracenblau und Alizarincyanine und schließlich beim Alizarinindigoblau.

3. Hydroxylderivate des Anthrachinons verschiedener Konstitution werden erhalten ausgehend von Benzoesäure, Phthalsäure und deren Derivaten. Siehe Anthragallol, Rufigallussäure, Chinizarin, Hystazarin, Alizarin, p-Methyl-Erythrooxyanthrachinon.

4. Hydroxylderivate des Anthrachinons bzw. hydroxylierte Amidoanthrachinone werden erhalten:

a) Durch die Reaktion von *Bohn-Schmidt* (1.4-Oxyamidoanthrachinon usw.; siehe aber auch Frdl. VIII. 241, loc. cit. S. 486).

b) Durch Umlagerung der Hydroxylaminderivate. Siehe unter Nitroanthrachinonen und besonders unter Anthracenblau und Alizarincyanin.

5. Halogenanthrachinone spalten unter dem Einfluß von Schwefelsäure (unter Mitwirkung von Borsäure) in gewissen Fällen Halogen ab und gehen in die Hydroxylderivate über (1.4-Amidooxyanthrachinon, Alizarin aus Dibromanthracensulfosäure).

a) Methyl-, Äthyl- und Phenyläther des Anthrachinons sind erhalten worden durch Erhitzen von Nitro- und Halogenanthrachinonen mit den Alkoholaten, resp. Phenolaten. Einige dieser Derivate sind aufgeführt; sie haben technische Bedeutung.

---

[1]) Direkte Oxydation nach *Lalande*.

Die hier angeführten Methoden sind durchaus nicht sämtliche, welche im Laufe der Zeit bekannt geworden sind, aber es hätte keinen Sinn, alle Variationen in diesem Lehrbuch zu erwähnen, denn sie haben keine technische Bedeutung. Nur das genaue Studium der Patente kann hier ein vollkommenes, leider aber verwirrendes Bild aller Tatsachen geben.

Darstellung der Monooxyanthrachinone und der Dioxyanthrachinone, welche keine Beizenfarbstoffe sind.

Alle Oxyanthrachinone, welche keine Alizarinstellung aufweisen,

CO OH

CO

geben keine eigentlichen Metallacke, dagegen oft Borsäureester.

Robert Em. Schmidt hat vor allem gezeigt, daß die α-Oxyanthrachinone befähigt sind, Ester mit verschiedenen Säuren zu bilden. Besonders die Borsäure, aber auch die Arsensäure gibt in konzentrierter Schwefelsäure von mindestens 95% sehr charakteristische stark gefärbte Verbindungen mit diesen Körpern. Die β-Derivate sind nicht befähigt, derartige Ester zu bilden. Neben den genannten Säuren entstehen aber nach Untersuchungen von *W. Anderau* auch mit andern Substanzen stark gefärbte Additionsverbindungen, z. B. kann man mit Zinntetrachlorid, Zirkonoxyd und vielen andern polyvalenten Metallen und Metalloiden in indifferenten und anderen Lösungsmitteln, die Bildung von starkgefärbten Lacken beobachten. So entsteht aus dem Alizarincyanin direkt in wässeriger Suspension mit Zirkonsalzen eine intensiv gefärbte blaue sehr beständige Verbindung. In Benzollösung bildet das Alizarin mit Zinntetrachlorid eine rote Additionsverbindung. Immer scheint nur das α-Oxyradikal an dieser Bildung betätigt. Die verschiedenen Oxyanthrachinone kann man ducrh das Verhalten der Hydroxyle leicht erkennen. Das α-Oxyanthrachinon gibt einen tief roten Borsäureester, während das β-Oxyanthrachinon keine derartige Bildung erkennen läßt. Während die mono-Borsäureester rot bis blaurot sind, zeigen die di-Borsäureester meist eine intensive blaue bis grünblaue Färbung. Alle diese Ester fluorescieren (meist braunrot).

Daß höchstwahrscheinlich das CO des Anthrachinons an dieser Esterbildung ausschlaggebend beteiligt ist, kann aus folgendem charakteristischem Beispiel erkannt werden.

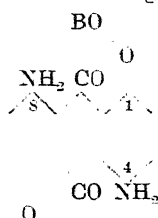
Das 1.5-Dioxy-4.8-Diamidoanthrachinon (Diamidoanthrarufin) gibt in konzentrierter Schwefelsäure eine schwefelgelbe Lösung (1 mg in 4 ccm Schwefelsäure ist deutlich gelb). Auf Zusatz von 1 ccm einer 10%igen Borsäurelösung in Schwefelsäuremonohydrat entsteht eine prachtvolle erst rote, darauf rasch schön blau werdende Färbung, die ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. Anders verhält sich das isomere 1.8-Dioxy-4.5-Diamidoanthrachinon (Diamidochrysazin). Es gibt eine ähnliche Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, die aber auf Zusatz von Borsäure-Schwefelsäure nur langsam rein blaurot wird, und es gelingt nicht den blauen di-Borsäureester zu erhalten, auch nicht in Gegenwart von viel Borsäure. Das Absorptionsspektrum des Anthrarufinderivates zeigt folgende scharfe Banden:

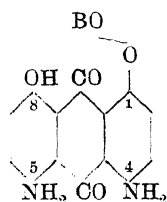
$\lambda =$ **617,0** und 567,8 $\mu\mu$, rotbraune Fluorescenz.

Jenes des Chrysazinderivates die folgenden scharfen Banden:

$\lambda =$ **607,3**; 561,3; **535,6**; 492,3 $\mu\mu$, rotbraune Fluorescenz.

Mit andern Worten, wir sind gezwungen anzunehmen, daß, wenn einmal die Carbonylgruppe für ein Molekül Borsäure beansprucht ist, eine peri-ständige OH-Gruppe keinen weiteren Borsäureester bilden kann. Wir können dies vielleicht in folgender Art im Sinne *Werners* zum Ausdruck bringen:[1]

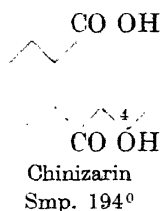
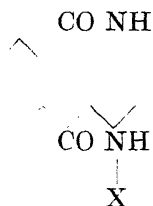
BO O NH_2 CO 8 1 4 CO NH_2 O BO

di-Borsäureester des Diamidoanthrarufins in Schwefelsäure rein blau

BO O OH CO 8 1 5 4 NH_2 CO NH_2

mono-Borsäureester des Diamidochrysazins in Schwefelsäure rot

Es gibt allerdings eine kleine Anzahl von Beizenfarbstoffen der Anthracenreihe, welche gewissermaßen eine Ausnahme bilden, in denen auch die Konfiguration

CO OH 4 CO OH
Chinizarin
Smp. 194°

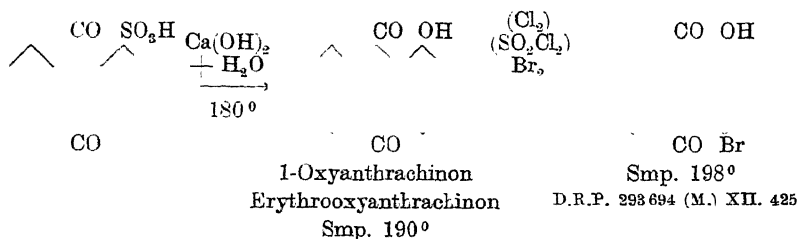
und

Y CO NH CO NH X

Anlaß zu einer Art von Lacken gibt, die sich aber im Gegensatz zum Alizarintypus in der Nuance wenig von dem reinen Farbstoff unterscheiden. (Beispiel: Saphirol B, Alizarincyaningrün, Erweco-Säurealizarinblau u. a. m.).

Das 1-Oxy- und das 2-Oxyanthrachinon werden nach der Kalkdruckschmelze (S. 497 u. 503) aus den Monosulfosäuren in ausgezeichneter Ausbeute gewonnen und dienen zur Gewinnung von weiteren Anthrachinonderivaten[2].

Wichtig ist das 1-Oxyanthrachinon, welches sich, wie das 1-Amidoanthrachinon, leicht halogenieren läßt, wobei das 1.4-Oxybrom (Cl) Anthrachinon entsteht.

CO SO_3H CO $\xrightarrow[180^0]{Ca(OH)_2 + H_2O}$ CO OH CO
1-Oxyanthrachinon
Erythrooxyanthrachinon
Smp. 190°

$\xrightarrow{(Cl_2)\ (SO_2Cl_2)\ Br_2}$ CO OH CO Br
Smp. 198°
D.R.P. 293694 (M.) XII. 425

Ein Zusatz von Na-Acetat wirkt katalytisch!

1-Oxy-4-Cl-Anthrachinon[3]), Smp. 193°. Ber. 52, 2182 (1919).

[1]) Diese Ansicht wird auch durch die Untersuchungen *O. Dimroths* (Ann. 445. 123 [1925]) bestätigt. Siehe auch beim Naphthazarin.

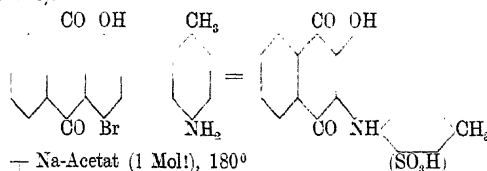
[2]) Die Methode über das Nitroderivat (s. Einleitung) ist nicht so gut.

[3]) *Ullmann*: D.R.P. 282494 XII. 426; vgl. auch D.R.P. 282493 XII. 427 (Phthalsäureanhydrid mit p-Cl-Phenol).

Das 1.4-Oxybromanthrachinon ist kein Farbstoff, kann aber leicht durch Erhitzen mit p-Toluidin (Anilin) in das 1-Oxy-4-Tolylamidoanthrachinon übergeführt werden, wodurch die Base eines blauvioletten wichtigen Farbstoffes entsteht. Durch Sulfuration mit ganz schwacher rauchender Schwefelsäure wird die leicht lösliche Sulfosäure, das Alizarinirisol erhalten. (Siehe S. 520).

CO OH CH$_3$ CO OH

CO Br NH$_2$ CO NH CH$_3$

+ Na-Acetat (1 Mol!), 180° (SO$_3$H)

Man fällt die Farbbase mit Alkohol aus dem Gemische rein aus.

Alizarinirisol R (*Bayer-Schmidt*). $\lambda = 609$; 563,6; 526,0 in Alkohol.

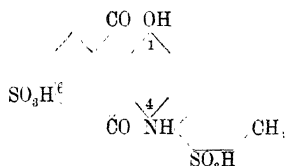
Verwendet man an Stelle des p-Toluidin die 2-Toluidinsulfosäure, so erhält man isomere „Irisole" die unter den Namen Alizarincyanol (C) und Alizarindirektviolett (M) im Handel sind. Es sind auch andere Isomere im Handel, nämlich solche, bei denen die Sulfogruppe im Anthrachinonkern steht. Sie werden aus der 1-Oxy-6-Sulfosäure des Anthrachinons durch Halogenieren und nachherige Kondensation mit Arylamin gewonnen.

Diese Farbstoffe können dann noch einmal sulfuriert werden, wobei sehr leicht lösliche, besonders lichtechte Violettblau entstehen:

CO OH (1)

SO$_3$H (6)

CO NH (4) CH$_3$

SO$_3$H

Im Handel unter verschiedenen Bezeichnungen.

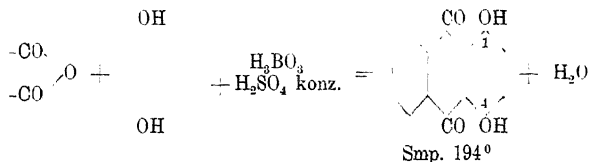
Die Nuance verschiebt sich beim Nachchromieren etwas nach grün.

1.4-Dioxyanthrachinon-Chinizarin.

Das Chinizarin und seine Umwandlungsprodukte gehören zu den am intensivsten bearbeiteten Anthrachinonverbindungen. Die Methoden zur Gewinnung des Chinizarins sind erstaunlich mannigfaltig, aber trotz vielseitiger Versuche ist es noch immer nicht gelungen ganz befriedigende Ausbeuten zu erhalten.

Ziemlich rein erhält man Chinizarin durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon mittelst konz. Schwefelsäure bei ca. 170°, wobei man die Hydroxylgruppen am besten mit Borsäure verestert [1]):

-CO >O + (OH, OH) + H_3BO_3 + H_2SO_4 konz. = (CO OH 1, CO OH 4) + H_2O
-CO

Smp. 194°

λ in H_2SO_4 + Borsäure 547,5, 508,8

Die Ausbeuten erreichen ca. 75% der Theorie; für Laboratoriumszwecke ist dies die einfachste Methode rasch zu reinem Chinizarin zu gelangen.

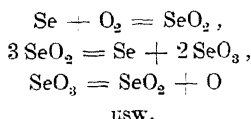
Analog erhält man nach den Beobachtungen von *Bayer* [2]) (*Molineus v. Unger*) aus p-Chlorphenol [3]) Phthalsäureanhydrid und Borsäure in konz. Schwefelsäure bei Temperaturen von 170—190° den Borsäureester des Chinizarins, der aus der Reaktionsmasse direkt

[1] Ber. 6, 972 (1873); 7, 972 (1874). [2]) D.R.P. 255031 (By.) XI. 588: vgl. auch Ann. 212, 20.

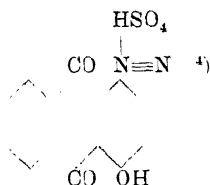
[3]) Aus Phenol + SO_2Cl_2 nach der Methode von *Dubois* (1866).

ausfällt und beim Erwärmen mit Wasser oder Sodalösung rohes Chinizarin liefert; die Ausbeuten können 92% der Theorie erreichen. Das Rohprodukt gibt aber bei der Reinigung auch nur ca. 82% an reinem Chinizarin. p-Dichlorbenzol ergibt dagegen kein Chinizarin. Diese Methode ist die beste[1].

Chinizarin kann auch direkt aus Anthrachinon erhalten werden durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Selen oder Quecksilber. Diese Reaktion ist von *R. E. Schmidt* genau studiert und modifiziert worden. Er fand, daß reine Schwefelsäure nicht oxydierend wirkt, daß dagegen selbst minimale Spuren von Selen katalytisch in der Weise wirken, daß das Selen fortlaufend in seine drei Oxydationsstufen übergeht:

$$Se + O_2 = SeO_2 ,$$
$$3\,SeO_2 = Se + 2\,SeO_3 ,$$
$$SeO_3 = SeO_2 + O$$
usw.

Die Entdeckung dieser Reaktion wurde zuerst der Verwendung von stark selenhaltiger[2]) Schwefelsäure (aus Zinkblende!) zugeschrieben[3]).

Durch Zusatz von salpetriger Säure wird die Ausbeute verbessert, indem als Zwischenprodukt zuerst das 1.4-Diazooxyanthrachinon entsteht:

HSO₄ — N≡N (Stellung 1), OH (Stellung 4), CO / CO [4])

braunrote Kristalle.

Dieses zerfällt beim längeren Erhitzen mit 92%iger Schwefelsäure auf 190° langsam in Stickstoff und Chinizarin. So beständig ist diese Verbindung, daß sie durch Kochen mit 57%iger Schwefelsäure nicht verändert wird! Durch Reduktion mit Alkohol (*Grieß*-Reaktion) entsteht aus dem beständigen Diazokörper das 1-Oxyanthrachinon, das man auf diese Weise im Laboratorium in kürzester Zeit gewinnen kann. In allen vorgeschlagenen Modifikationen wird Borsäure zur Veresterung der gebildeten Hydroxyle empfohlen und das Reaktionsprodukt soll zur Reinigung (Zerstörung) von gebildetem Purpurin mit Alkalien erhitzt werden[5]).

Die erhaltenen Produkte sind nie ganz rein und müssen aus Ligroin (Sdp. 100—120°) umkristallisiert oder mit überhitztem Wasserdampf sublimiert werden. Ich schätze die Maximalausbeuten gegen 80% an „technisch reinem" Chinizarin.

Die Schwierigkeit, vollkommen technisch reines Chinizarin zu erhalten, hat zu einer ganzen Reihe von weiteren Vorschlägen geführt, die hier nicht alle besprochen werden können. Dagegen verdient die *Bayer*sche Methode Beachtung[6]), welche das Problem auf originelle Weise löst. Ausgangsmaterial bildet reines Alizarin, das verhältnismäßig billig zu erhalten ist. Dieses wird nach zu besprechenden Methoden (S. 534) in Purpurin verwandelt und das reine Purpurin wird in konzentrierter Schwefelsäure mit Aluminiumpulver zum Leukochinizarin reduziert. Das Leukoprodukt wird direkt, ohne Umwandlung in Chinizaringrün verwandelt (s. Alizarincyaningrün, S. 516).

[1]) D.R.P. 203083 (By.) IX. 681 (1906) beschreibt die Darstellung von Chinizarin aus 1.4-Dichloranthrachinon: Ber. **32**, 1994 (1899); **33**, 2019 (1900); **52**, 2110 (1919).

[2]) Es hat sich bei genauer Untersuchung gezeigt, daß nicht das Selen, sondern in erster Linie Quecksilber diese Reaktion verursacht. Eine bedeutende Störung bei der Sulfuration von Anthrachinon in den *Bayer*schen Farbwerken in Leverkusen wurde von *R. E. Schmidt* untersucht und die Ursache erkannt (freundl. Mitteilung von Dr. *R. E. Schmidt*).

[3]) Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse 1914, 431—432.

[4]) D.R.P. 161954 (By.) VIII. 252.

[5]) D.R.P. 81245 (By.) IV. 296; D.R.P. 153129 (By.) VII. 182; vgl. D.R.P. 81960 (By.) IV. 274.

[6]) D.R.P. 246079 (By.) XI. 589; D.R.P. 89027 (By.) IV. 322.

Reaktionsgleichungen:

CO OH ... OH — MnO_2 in konz. H_2SO_4 — Borsäure → CO OH ... OH ... CO OH — Aluminiumpulver in konz. H_2SO_4 — Borsäure

CO
Alizarin

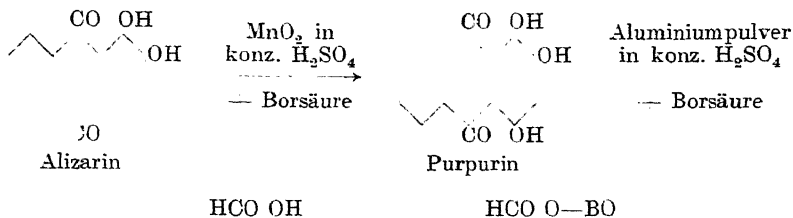
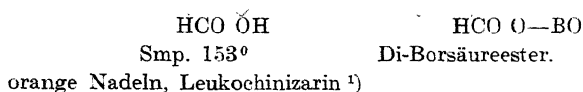
Purpurin

HCO OH   HCO O—BO

resp.

HCO OH   HCO O—BO

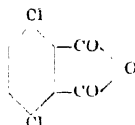
Smp. 153°   Di-Borsäureester.

orange Nadeln, Leukochinizarin [1])

Die Ausbeute ist ca. 75% der Theorie!

Wie wenig derartige Reaktionen den Techniker oft befriedigen können, zeigt eine Nebenbemerkung in diesem Patentanspruch. Es heißt dort, daß man „ohne Verwendung von Borsäure" bei der Kondensation des Leukochinizarins mit p-Toluidin 18% weniger (!) an Alizarincyaningrün erhalte.

Wenn man aber Purpurin alkalisch mit Zinkstaub reduziert, dann entsteht 1.3-Dioxyanthrachinon.

Chlorchinizarine werden erhalten durch Kondensation chlorierter Phthalsäuren mit Hydrochinon. Interessant ist dabei, daß nicht alle Dichlorphthalsäuren sich mit Hydrochinon kondensieren lassen, nämlich solche nicht, welche mehr als ein Chloratom in o-Stellung zu den Carbonylgruppen haben:

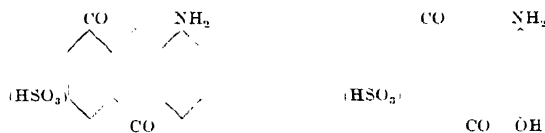
Cl
—CO
O
—CO
Cl

3.6-Dichlorphthalsäure, Smp. 191°

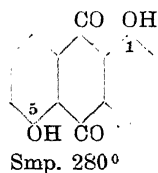
Diese Verbindung ist das Hauptprodukt der technischen Dichlorphthalsäure. Über deren Reingewinnung siehe *Villiger*: Ber. **42**, 3533 (1909); *Graebe*: Ber. **32**, 1994 (1899); **33**, 2019 (1900).

Es ist daher nicht möglich, daraus das interessante 5.8-Dichlorchinizarin zu erhalten [2]).

Die Sulfosäuren des Chinizarins werden durch die Übertragung der Quecksilber-Nitrit-Borsäure-Oxydation auf die Mono- und Disulfosäuren des Anthrachinons erhalten [3]).

Aus der Amidoanthrachinon(sulfosäure) 1.6 entsteht die 4-Oxy-1-Amino-(6-Sulfosäure) [4])

CO NH₂ — (HSO₃) — CO   CO NH₂ — (HSO₃) — CO OH

Anthrarufin 1.5, Chrysazin 1.8.

CO OH (1) ... (5) OH CO
Smp. 280°

λ in Borschwefelsäure = 578,7; 528,5 u. a. m.

OH CO OH ... CO
Smp. 191°

λ in Borschwefelsäure = 533,9; **496,5**; 466,9.

[1]) Vgl. J. pr. Chem. (2), 76, 139.   [2]) D.R.P. 172105 (M.) VIII. 276.

[3]) D.R.P. 155045 (By.) VII. 184; D.R.P. 162035 (By.) VIII. 258; D.R.P. 172688 (By.) VIII. 259; D.R.P. 153129 (By.) VII. 182.   [4]) D.R.P. 154353 (By.) VII. 191.

Das 1.5- und das 1.8-Dioxyanthrachinon werden nach den gleichen Methoden erhalten, wie sie für das α- und das β-Oxyanthrachinon angegeben wurden. Es ist also nur beizufügen, daß ein Zusatz von Chlorcalcium zur Druckschmelze für die Neutralisation des entstehenden NaOH empfehlenswert ist (siehe S. 497). Die Darstellung erfolgt bei beiden Isomeren am glattesten über die 1.5- respektive die 1.8-Disulfosäure. Bei der Kalkschmelze erhält man fast alles Quecksilber zurück, welches bei der α-Sulfuration verwendet wurde, indem es komplex an das α-anthrachinonsulfosaure Alkali gebunden wird. Beide Produkte lassen sich leicht halogenieren[1]) nitrieren [2]) und sulfurieren [3]). Die Nitro- und die Halogengruppen treten fast ausschließlich in p-Stellung ein, die Sulfogruppe bei reinem Oleum in β-Stellung, in Gegenwart von Quecksilber oder Selensalzen in α-Stellung. Beim Behandeln mit starker rauchender Schwefelsäure entsteht aus dem Chrysazin zuerst das 1.4.5- oder 1.4.8-Trioxyanthrachinon [4]), dann 1.4.5.8- und rasch das Hexaoxyanthrachinon. Das 1.5-Dioxyanthrachinon gibt langsam Alizarinbordeaux [5]).

Sowohl das 1.5- als auch das 1.8-Dioxyanthrachinon sind sehr wichtige Ausgangsmaterialien für saure, lichtechte Wollfarbstoffe. (S. Alizarinsaphirol u. a. m.)

Die andern Dioxyanthrachinone 1.6, 1.7 werden bei der Kalkschmelze der entsprechenden Sulfosäuren erhalten, welche leicht dargestellt werden können, wenn man β-sulfosaures Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber weiter sulfuriert.

Die beiden isomeren Disulfosäuren sind allerdings nur schwer zu trennen, man verschmilzt sie zusammen (Kalk) und fraktioniert darauf die entstandenen Dioxyprodukte [6]). Vorteilhafter lassen sie sich darstellen aus den *Claus*schen Säuren (1.6- und 1.7-Nitrosulfosäuren) über die Methoxysulfosäuren zu den Oxysulfosäuren und Kalkdruckschmelze [7]) oder durch vorhergehende Überführung in die Disulfosäuren mit Sulfit [8]) und nachträglicher Umwandlung in die entsprechenden Oxyprodukte.

2.6- und 2.7-Dioxyanthrachinon können gleich gewonnen werden, das 2.6-Dioxyanthrachinon wird auch direkt bei der Ätznatronschmelze der 2.6 und 2.7-Disulfosäure erhalten, da es sich nur unter besonderen Bedingungen in Flavopurpurin weiter oxydiert. (Siehe unter Alizarin usw. S. 524 u. ff.) Das 2.6- sowohl als das 2.7-Dioxyanthrachinon werden durch energische Oxydationsschmelze, oder durch „Oleumoxydation“ in höher oxydierte Beizenfarben umgewandelt, ersteres dient auch zur Darstellung interessanter saurer Wollfarbstoffe. Da sich durch die neueren Beobachtungen sowohl 2.6- als auch 2.7-Dioxyanthrachinone leicht vollkommen rein gewinnen lassen, ist zu erwarten, daß sie größere technische Verwendung finden werden.

Methylanthrachinone.

Von allen bekannten Methylderivaten des Anthrachinons sind nur die beiden Monomethylanthrachinone technisch wichtig, und zwar vor allem das β-Produkt für die Darstellung von Pyranthron, Anthraflavon, Cibanonfarbstoffe u. a. m.

Neben diesen beiden sind noch eine ganze Anzahl Di-, Tri- und Tetramethylderivate synthetisiert worden nach der *Friedel-Crafts*schen Methode; sie haben keine Bedeutung.

Das α-Methylanthrachinon wird leicht gewonnen aus dem 1-Cl-4-CH_3-Anthrachinon (Smp. 164°) (aus p-Chlortoluol und Phthalsäureanhydrid nach *Friedel-Crafts*) durch Eliminieren des Halogens mit Kaliumacetat und Kupferpulver in Nitrobenzol [9]).

CO CH_3

CO

Smp. 171—172°

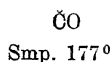
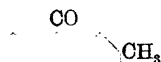
[1]) D.R.P. 127699 (By.) VI. 328 ff. usw.; Ber. 35, 2930 (1902); D.R.P. 293694 (H.) XII. 425; D.R.P. 282494 (*Ullmann*) XII. 426.
[2]) D.R.P. 163042 (By.) VIII. 268.
[3]) D.R.P. 100136 (By.) V. 247; D.R.P. 96364 (By.) V. 246; D.R.P. 141296 (By.) VII. 195.
[4]) D.R.P. 161026 (By.) VIII. 256.
[5]) D.R.P. 60855 (By.) III. 198; vgl. D.R.P. 163041 (By.) VIII. 257.
[6]) D.R.P. 202398 (Wed.) IX. 671.
[7]) *Frobenius*: Ber. 40, 1048 (1907).
[8]) D.R.P. 167169 (By.) VIII. 232.
[9]) *Ullmann*: Ber. 45, 688 (1912).

Das β-Methylanthrachinon, das als Ausgangsmaterial für eine Reihe wichtiger Küpenfarbstoffe großes technisches Interesse besitzt, kann dargestellt werden aus 2-Methylanthracen (Smp. 203°), das erstmals aus Steinkohlenteer von *Schultz*[1]) durch Oxydation erhalten wurde, weit besser aber nach *Heller* aus Toluol und Phthalsäureanhydrid[2]) über die p-Toluyl-o-Benzoesäure (s. S. 480).

CO

CH_3

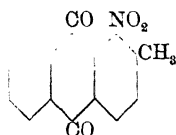
CO

Smp. 177°

Erwähnenswert sind noch eine Reihe von Derivaten des 2-Methylanthrachinons, es sind vor allem wichtig die α-o-Derivate.

Die Nitrierung des 2-Methylanthrachinons liefert das 1-Nitro-2-Methylanthrachinon[3]) neben Isomeren; es wird gereinigt durch Behandeln mit heißer Natriumsulfitlösung, wodurch die isomeren Nitrokörper in die Sulfosäuren umgewandelt werden und in Lösung gehen, und nachträgliche Extraktion mit Alkohol, wodurch unverändertes Methylanthrachinon entfernt wird. (Vgl. D.R.P. 399741, XIV. 859; *Fierz* und *Locher*).

CO NO_2

CH_3

CO

Smp. 269°

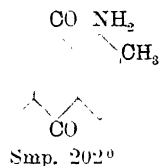
s. auch *Locher* Diss. 1925 (Zürich).

Dieses Nitroprodukt ist nur das Ausgangsmaterial für andere Derivate.

Durch Reduktion mit Na_2S nach *Scholl*[4]) oder mit Zinnoxydul-Kalium nach *Römer*[5]) entsteht das 1-Amido-2-Methylanthrachinon

CO NH_2

CH_3

CO

Smp. 202°

und daraus durch Diazotieren und weitere Umwandlungen das Cl- oder Oxyprodukt

CO Cl

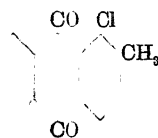
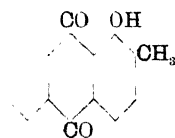
CH_3

CO

Smp. 171°

CO OH

CH_3

CO

Smp. 181°

Aus dem 1-Amido-2-Methylanthrachinon läßt sich durch Bromieren, Arylieren und Sulfurieren das Cyananthrol, ein Homologes, des Alizarinreinblau (siehe dieses S. 515) darstellen.

Durch direkte Chlorierung des 2-Methylanthrachinons mit Sulfurylchlorid soll ebenfalls zu 80% das 1-Chlorprodukt (loc. cit.) entstehen[6]). Es ist sehr unrein (F.).

1) *Schultz*: Ber. **10**, 1049 (1877).

2) *Heller*: Ber. **41**, 3627 (1908); *Elbs*: J. pr. Ch. (2) **41**, 4.

3) *Römer*: Ber. **16**, 696 (1883).

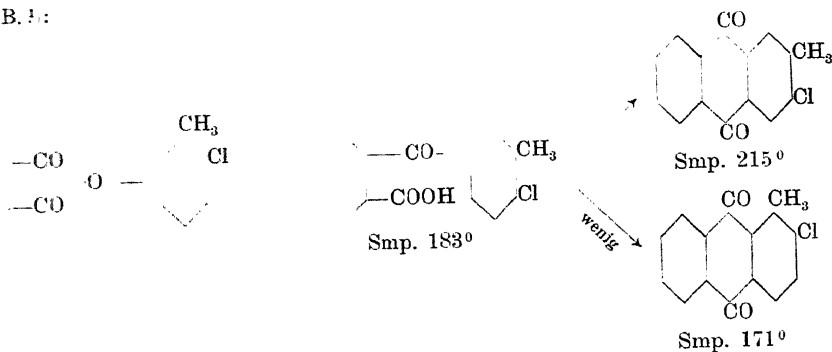
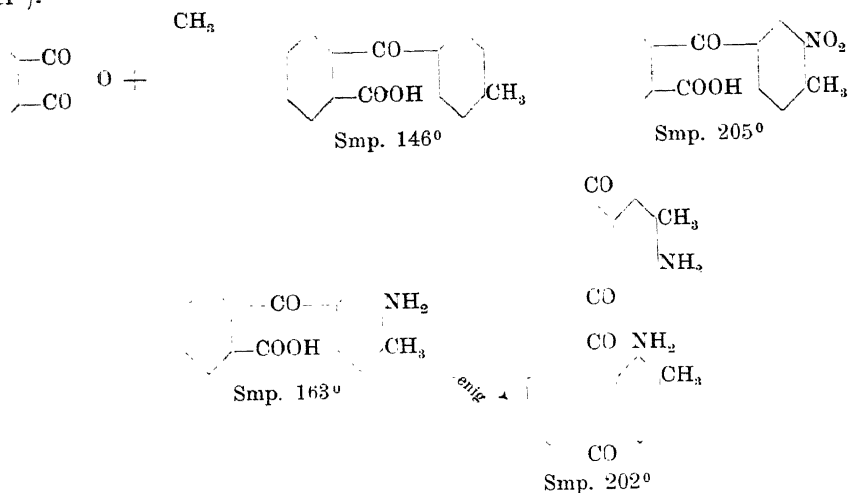
4) *Scholl*: Ber. **40**, 1696 (1907).

5) *Römer*: Ber. **16**, 696 (1883).

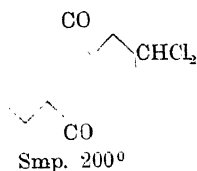
6) *Ullmann*: Ber. **49**, 737 (1916); D.R.P. 269249 (Agfa) XI. 548.

Weniger wichtig sind die β-o-Derivate des 2-Methylanthrachinons, sie entstehen neben α-o-Produkten bei der Synthese über die p-Toluyl-o-Benzoesäuren und deren Derivate, z. B.[1]:

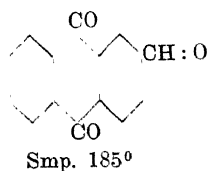
CO, O, CO + CH_3, Cl → CO, COOH, CH_3, Cl (Smp. 183°) → CO, CO, CH_3, Cl (Smp. 215°); wenig → CO, CH_3, Cl, CO (Smp. 171°)

oder[2]):

CO, O, CO + CH_3 → CO, COOH, CH_3 (Smp. 146°); CO, COOH, NO_2, CH_3 (Smp. 205°); CO, COOH, NH_2, CH_3 (Smp. 163°) → CO, CH_3, NH_2, CO; wenig → CO, NH_2, CH_3, CO (Smp. 202°)

Durch Behandeln von Methylanthrachinon mit Chlor oder Brom erhält man die in der Seitenkette halogenierten Produkte, so z. B. das ω-Dichlor-2-Methyl-Anthrachinon[3])

CO, $CHCl_2$, CO

Smp. 200°

das leicht verseift werden kann zum Anthrachinon-2-Aldehyd[4])

CO, CH : O, CO

Smp. 185°

Über Methyloxyanthrachinone siehe Oxyanthrachinone.

[1]) D.R.P. 205218 (*Ciba*) IX. 809.

[2]) Ann. **299**, 300.

[3]) D.R.P. 216715 (B.) IX. 676.

[4]) D.R.P. 174984 (B.) VIII. 307; Ber. **46**, 718 (1913).

Die *B. A. S. F.* hat eine ganze Anzahl von Derivaten, ausgehend vom Methylanthrachinon, patentiert: Arylamido, Anthramide, saure Farbstoffe, meist homologe Produkte der *Bayer*schen Anthrachinonfarben. Sie haben mit wenigen Ausnahmen keine Bedeutung. Die Methylgruppe im Anthrachinonkern macht die Farbstoffe u n e c h t e r (vgl. Methylalizarin, namentlich bei Säuren- und Beizenfarbstoffen); wo sich die Methylgruppe aber an der Kondensation beteiligt, z. B. zur Bildung neuer Ringe usw., da entstehen echte, sehr wertvolle Produkte (vgl. Indanthrengoldorange, Cibanonschwarz u. a. m.).

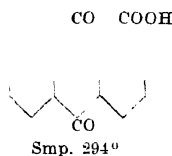
Anthrachinoncarbonsäuren.

Weniger wichtig als die Methylanthrachinone sind die Anthrachinoncarbonsäuren.

Die α-Anthrachinoncarbonsäure

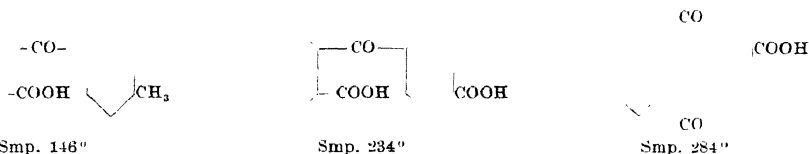
CO COOH

CO

Smp. 294°

wird am besten erhalten aus α-NH_2-Anthrachinon (Smp. 243°) über das Nitril (Smp. 232°) [1]) oder aus α-Halogenanthrachinon (α-Cl Smp. 162°), ebenfalls über das Nitril mit CuCN [2]), denn die Oxydation des α-Methylanthrachinons zur Carbonsäure geht sehr schwer [3]). Rasch und gut läßt sie sich darstellen aus Benzanthron durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig nach *Perkin* [4]): β-Anthrachinoncarbonsäure. Sie wird gewonnen durch Oxydation von Methylanthracen oder Methylanthrachinon [5]), besser aber über die p-Toluyl-o-Benzoesäure, die man zuerst mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zur Terephthaloyl-o-Benzoesäure oxydiert:

-CO- -COOH CH_3 — Smp. 146°

—CO— COOH COOH — Smp. 234°

CO COOH CO — Smp. 284°

und zur β-Carbonsäure [6]) in konz. H_2SO_4 bei 150° C kondensiert.

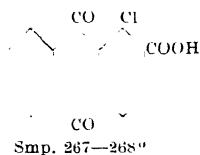
Ebenso läßt sie sich aus dem β-Amido- [7]) oder β-Halogen [8])-Anthrachinon über das Nitril darstellen.

Von den Derivaten der β-Carbonsäure haben auch hier, wie beim Methylanthrachinon, die o-α-Derivate das größte Interesse.

Das wichtigste Produkt ist die 1-Cl-2-Carbonsäure

CO Cl COOH

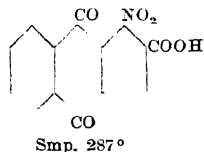
CO

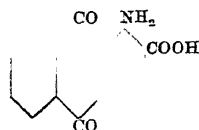
Smp. 267—268°

für die Darstellung von Acridonen und Thioxanthonen, erhältlich aus 1-Nitro-2-Methylanthrachinon durch Chlorieren in Nitrobenzol, dabei wird nicht nur die Nitrogruppe durch Cl ersetzt, sondern zugleich die CH_3-Gruppe zur COOH-Gruppe oxydiert [9]), ebenfalls natürlich durch Oxydation von 1-Chlor-2-Methylanthrachinon [9]).

Durch energische Oxydation von 1-Nitro-2-CH_3-Anthrachinon mit HNO_3 und CrO_3 gelangt man zur 1-Nitro-2-Carbonsäure [10])

CO NO_2 COOH

CO

Smp. 287°

[1]) D.R.P. 243788 (*Ullmann*) X. 59 ; Ann. 388, 205; Ber. 49, 735 (1916).
[2]) D.R.P. 271790 (M.) XI. 593.
[3]) D.R.P. 259365 (B.) XI. 595; Ber. 41, 3627 (1908).
[4]) Soc. 117, 706.
[5]) Ber. 7, 1185 (1874); 11, 82 (1878); 17, 888 (1884)
[6]) D.R.P. 80407 (M.) IV. 335.
[7]) D.R.P. 243788 (*Ullmann*) X. 598.
[8]) D.R.P. 275517 (B.) XII. 444.
[9]) D.R.P. 250742 (B.) XI. 594.
[10]) D.R.P. 229394 (B.) X. 601.

die durch Reduktion mit Na_2S übergeht in die Amidoanthrachinoncarbonsäure 1.2:

CO NH_2
COOH
CO
Smp. 280°

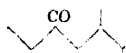
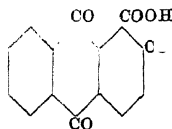
Diese läßt sich auch darstellen aus der entsprechenden Chlorcarbonsäure mit NH_3 und CuO unter Druck [1]).

Auch über 1-Arylamido-Anthrachinon-2-Carbonsäure aus 1-Chlor- oder 1-Nitrocarbonsäure vgl. D.R.P. 247411 loc. cit. oder besser aus dem entsprechenden Carbonsäureester [2]).

Die 2.3-Derivate werden durch Oxydation der entsprechenden Methylprodukte hergestellt oder nach *Friedel-Crafts* über die Terephthaloyl-o-Benzoesäure [3]).

Oxyanthrachinoncarbonsäuren, wie Purpurin-, Chinizarin- und Alizarincarbonsäure siehe S. 537.

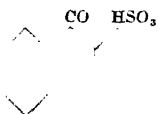
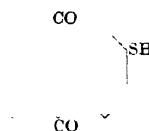
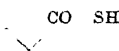
Interessant ist noch die glatte Synthese der 1.2-Anthrachinondicarbonsäure und ihrer Derivate durch Oxydation von Naphthanthrachinon und Derivaten in saurer Lösung mit $KMnO_4$ oder CrO_3. Sie hat keine technische Bedeutung.

CO CO COOH
C
CO

Smp. 168° Smp. 324° (Anhydrid)

Scholl: Ber. 44, 2992 (1911); D.R.P. 241624 (*Scholl*) X. 599 und D.R.P. 243077 (*Scholl*) X. 600.

Anthrachinonmercaptane.

Sie finden in einzelnen Fällen Verwendung für die Darstellung von Thioxanthonen und neuerdings für die Indanthrensynthese nach *Kopetschni* (s. S. 595). Die Literatur darüber ist sehr umfangreich. Der Vollständigkeit halber sei hier das Wichtigste herausgegriffen.

Die Anthrachinonmercaptane werden dargestellt aus Halogen- [4]) oder Sulfo [5])-Anthrachinon durch Behandeln mit Natriumsulfid in Alkohol, z. B.:

Smp. 187°; gelbe Nadeln Smp. 206°

ferner aus Aminoanthrachinonen durch Diazotieren, Reaktion mit Xanthogenat [6]) oder Thioharnstoff [7]) und nachträglicher Verseifung (vgl. *Gattermann*: Ann. 393, 113) oder über die Rhodanide des Anthrachinons [8]).

Andere Methoden aus Sulfochloriden und Sulfosäuren haben keine Bedeutung.

Interessant ist noch eine Vergleichung der alkalischen Lösungen von Mercaptanen und entsprechenden Oxyanthrachinonen.

(α) 1-OH	rot	(β) 2-OH	gelbrot	1.4-OH	violett	1.5-OH	gelbrot
1-SH	violett	2-SH	blaurot	1.4-SH	grün	1.5-SH	violett

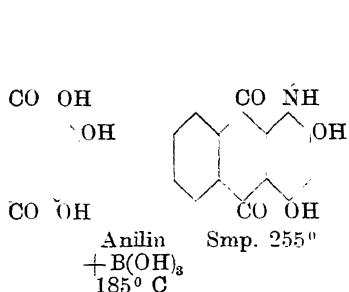
Die Beweglichkeit der Substituenten im Anthrachinonmolekül.

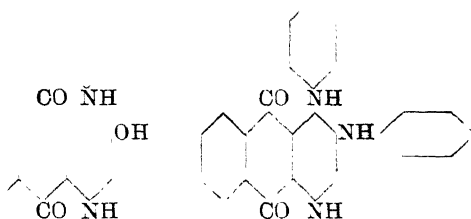
Kurze tabellarische Zusammenstellung.

Die α- und β-Stellungen im Anthrachinon verhalten sich verschieden. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß α-Gruppen bedeutend leichter der doppelten Umsetzung fähig sind, als die β-Gruppen, obschon

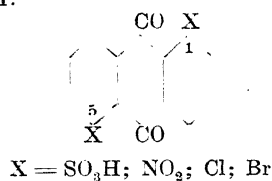
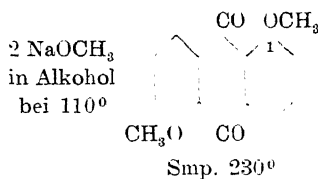
[1]) D.R.P. 247411 (B.) X. 60.2
[2]) D.R.P. 256344 (B.) XI. 597 und D.R.P. 267211 (B.) XI. 598.
[3]) D.R.P. 248838 (Agfa) X. 604.
[4]) D.R.P. 204772 (By.) IX. 702 und D.R.P. 206536 (By.) IX. 703.
[5]) D.R.P. 212857 (By.) IX. 704.
[6]) D.R.P. 241985 (M.) X. 596.
[7]) D.R.P. 239762 (M.) X. 595.
[8]) D.R.P. 206054 (By.) IX. 700 und D.R.P. 208640 (By.) IX. 701.

einige interessante Ausnahmen gefunden wurden (vgl. Beispiele). Es sei in dieser Beziehung auch noch auf die Darstellung der 5- resp. 8-Alizarinsulfosäure verwiesen. Wie das 1.2.4-Chlordinitrobenzol sein Chloratom sehr leicht gegen alle möglichen Radikale austauscht, zeigt es sich, daß die α-Gruppen des Anthrachinons, oft einem Säurechlorid vergleichbar, ausgetauscht werden können. Der Unterschied zwischen α- und β-Stellung ist jedoch nur ein gradueller, kein prinzipieller, und es gelingt z. B. durch längere Reaktionsdauer sehr oft auch die β-Gruppen vollständig umzusetzen. Es sei darauf verwiesen, daß z. B. das Purpurin beim langen Erhitzen mit Anilin zuletzt vollständig in 1.2.4-Trianilido-Anthrachinon übergeht[1]); siehe auch Beispiel 9.

CO OH / OH / CO OH — Anilin + $B(OH)_3$ 185° C → CO NH / OH / CO OH — Smp. 255°

D.R.P. 145239 (By.) VII. 197 (1902).
D.R.P. 86150 (By.) IV. 308.

CO NH / OH / CO NH — CO NH / NH / CO NH

D.R.P. 151511 (s. u.).

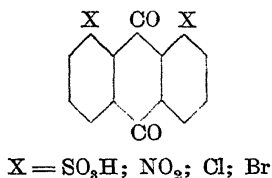
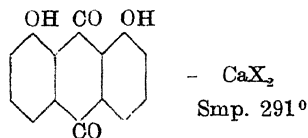
1. Darstellung von Alkyläthern der Hydroxyanthrachinone. Zum Beispiel:

X = SO_3H; NO_2; Cl; Br

Smp. 230°
Dimethyläther des Anthrarufins,
statt OCH_3 auch $O.C_6H_5$

D.R.P. 77818 (M.) IV. 304.

D.R.P. 158531 (?) (By.) VIII. 241
(für Aryläther 18 Beispiele).

2. Hydroxylierung ohne „Alizarineffekt".

X = SO_3H; NO_2; Cl; Br

„Chrysazin". Siehe S. 504.

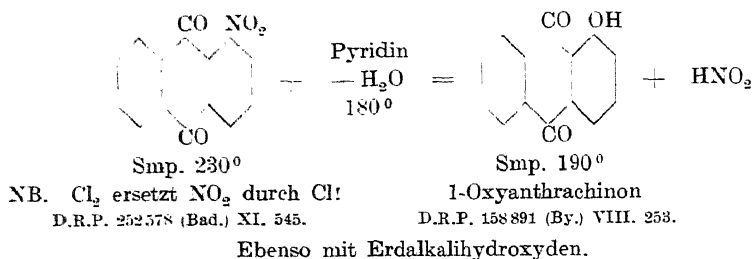
[1]) D.R.P. 151511 (By.) VII. 198 (1902); vgl. auch die direkte Arylierung der β-Anthrachinonsulfosäure nach D.R.P. 288464 (Bad.) XII. 413.

3. Ersatz der Nitrogruppe durch OH.

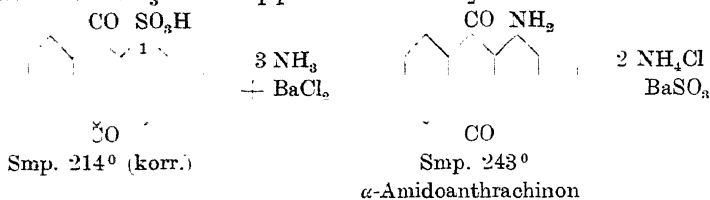
CO NO_2 ... CO — Pyridin, $-H_2O$, 180° = CO OH ... CO + HNO_2

Smp. 230° — Smp. 190°, 1-Oxyanthrachinon

NB. Cl_2 ersetzt NO_2 durch Cl!
D.R.P. 252578 (Bad.) XI. 545. — D.R.P. 158891 (By.) VIII. 253.

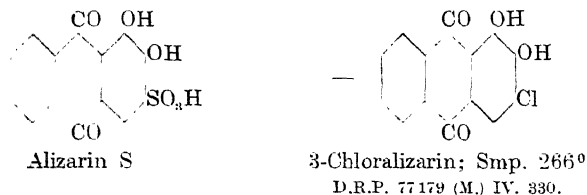
Ebenso mit Erdalkalihydroxyden.

4. Ersatz der SO_3H-Gruppe durch NH_2.

CO SO_3H (1) ... CO — $3\,NH_3$ + $BaCl_2$ — CO NH_2 ... CO — $2\,NH_4Cl$, $BaSO_3$

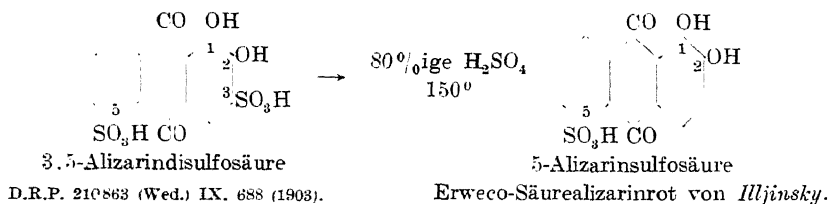
Smp. 214° (korr.) — Smp. 243°, α-Amidoanthrachinon

Aus β-Sulfosäure ist auch das β-Amidoanthrachinon zu erhalten (s. S. 491).

5. Beweglichkeit der β-Sulfogruppe.

CO OH, OH, SO_3H, CO — CO OH, OH, Cl, CO

Alizarin S — 3-Chloralizarin; Smp. 266°
D.R.P. 77179 (M.) IV. 330.

6. Beweglichkeit der β-Sulfogruppe in Gegenwart einer α-Sulfogruppe. Ersatz durch Wasserstoff, Hydrolyse.

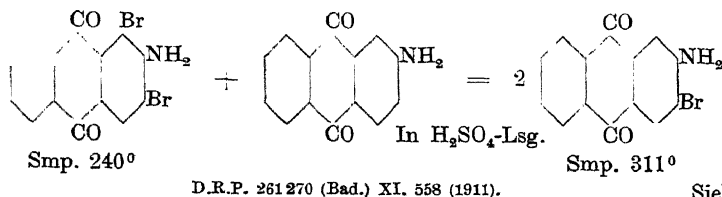
CO OH, (1), (2) OH, (3) SO_3H, (5) SO_3H CO → 80%ige H_2SO_4, 150° → CO OH, (1), (2) OH, (5) SO_3H CO

3.5-Alizarindisulfosäure — 5-Alizarinsulfosäure
D.R.P. 210863 (Wed.) IX. 688 (1903). — Erweco-Säurealizarinrot von *Illjinsky*.

Beachtenswert ist hier die Tatsache, daß die β-Sulfogruppe, wohl wegen der starken. „negativen" Substitution, so leicht hydrolysiert wird.

7. Austausch von Halogen. Darstellung von 2.3-Amidobromanthrachinon.

CO Br, NH_2, Br, CO + CO, NH_2, CO = 2 CO, NH_2, Br, CO
In H_2SO_4-Lsg.

Smp. 240° — Smp. 311°

D.R.P. 261270 (Bad.) XI. 558 (1911). Siehe S. 495.

Allerdings ist hier zu bemerken, daß man die gleiche Verbindung ebenso leicht aus der Bromamidobenzoylbenzoesäure erhalten kann.

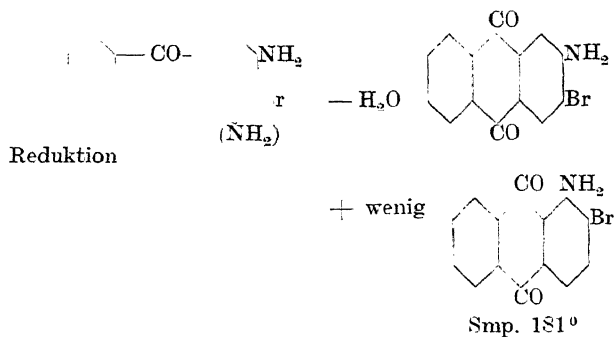
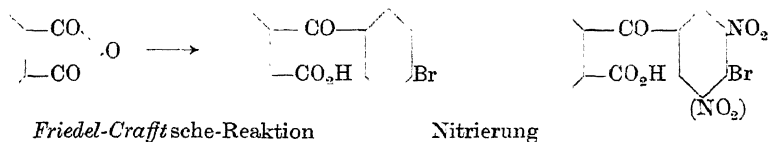
—CO —O —CO → —CO— —CO_2H Br   —CO— NO_2 —CO_2H Br (NO_2)

*Friedel-Crafft*sche-Reaktion   Nitrierung

—CO- NH_2 r (NH_2) — H_2O CO NH_2 Br CO

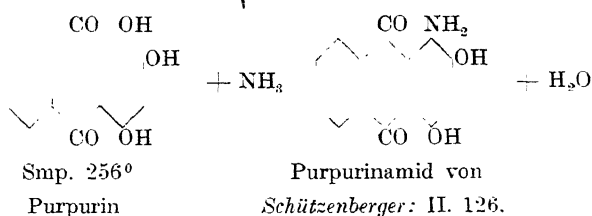
Reduktion

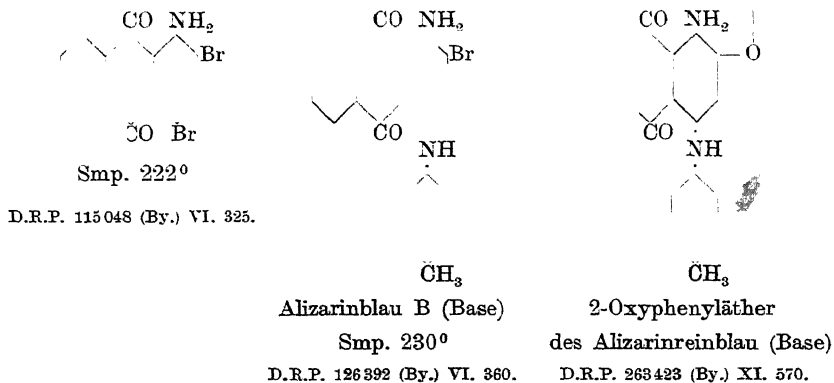
+ wenig   CO NH_2 Br CO

Smp. 181°

8. Austausch von OH gegen NH_2. Purpurinamid aus Purpurin.

CO OH OH CO OH + NH_3 CO NH_2 OH CO OH + H_2O

Smp. 256°   Purpurinamid von

Purpurin   *Schützenberger:* II. 126.

Wichtige Reaktion bei den Alizarincyaninen.

9. Stufenweiser Ersatz von Radikalen.

10. Kondensation eines Amines mit einem Oxykörper.

a) Alte Methode unter Anwendung des Chinizarins.

CO OH NH$_2$ CO NH $>CH_3$

1 2 (OH)

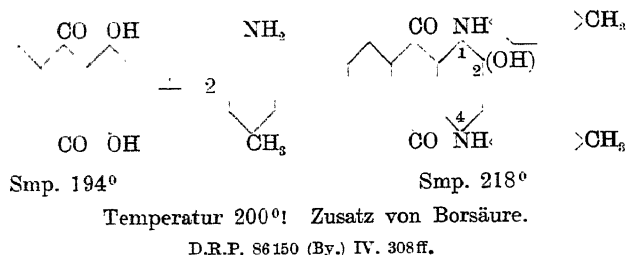
+ 2

4

CO OH CH$_3$ CO NH $>CH_3$

Smp. 194° Smp. 218°

Temperatur 200°! Zusatz von Borsäure.

D.R.P. 86150 (By.) IV. 308ff.

b) Neue Methode unter Verwendung des Leukochinizarins.

Bei der ersten Methode (10a) treten Oxydationsnebenreaktionen ein; z. B. Bildung von Ditoluidopurpurin.

COH OH COH NH CO NH

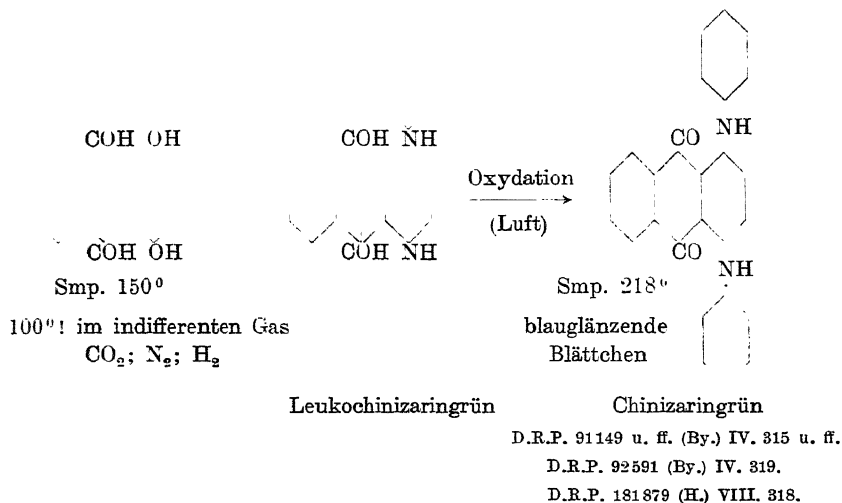
Oxydation
——→
(Luft)

COH OH COH NH CO NH

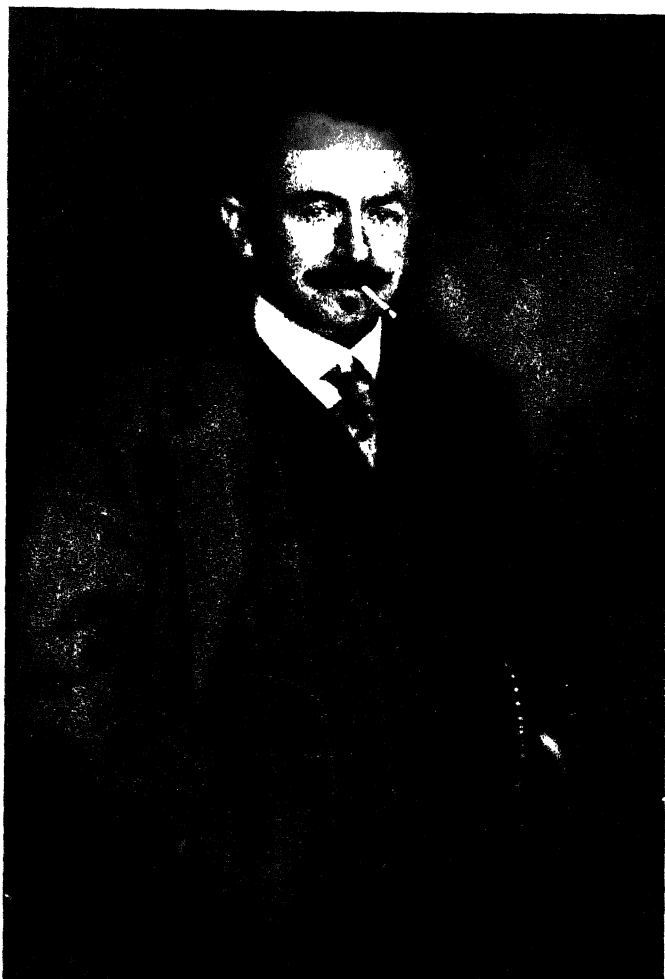
Smp. 150° Smp. 218°

100°! im indifferenten Gas blauglänzende
CO_2; N_2; H_2 Blättchen

Leukochinizaringrün Chinizaringrün

D.R.P. 91149 u. ff. (By.) IV. 315 u. ff.
D.R.P. 92591 (By.) IV. 319.
D.R.P. 181879 (H.) VIII. 318.

Die hier beschriebenen Reaktionen verlaufen teilweise quantitativ, und sie ließen sich beliebig vermehren. Einige Patente geben allein über 10, oft 20, ja das große D.R.P. 144634 (By.) VII. 201 sogar 22 Beispiele [1]). Es betrifft die Darstellung der Mono-Alkyloxy-anthrachinone.

Es muß noch erwähnt werden, daß der Austausch stufenweise erfolgt, indem fast immer die α-Gruppen zuerst ersetzt werden, und daß bei der weiteren Reaktion oft Nebenreaktionen eintreten, welche die Ausbeuten stark beeinträchtigen können.

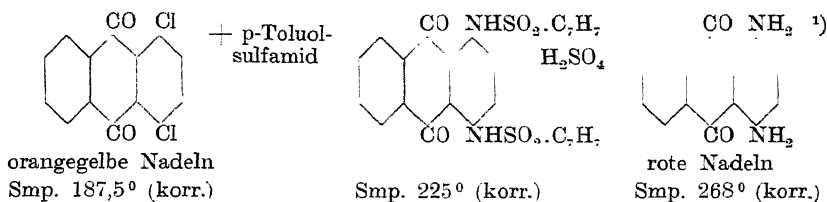
[1]) Siehe auch das große Patent 158531 (By.) VIII. 241, betreffend die Darstellung der Phenolester. Ber. 39, 2245, *Ed. Laube*.

Dr. Robert Emanuel Schmidt

geb. 1864

der bedeutendste Forscher auf dem Gebiete der Anthrachinonfarbstoffe.

11. Darstellung des 1.4-Diamidoanthrachinons aus 1.4-Dichloranthrachinon über den Umweg des Toluolsulfamides.

CO Cl / CO Cl + p-Toluolsulfamid → CO $NHSO_2.C_7H_7$ / CO $NHSO_2.C_7H_7$ — H_2SO_4 → CO NH_2 / CO NH_2 [1]

orangegelbe Nadeln Smp. 187,5° (korr.) — Smp. 225° (korr.) — rote Nadeln Smp. 268° (korr.)

Saure Anthracenfarbstoffe erhalten aus den Zwischenprodukten,

welche auf S. 483—508 besprochen wurden.

Die Bearbeitung der sauren Alizarinfarbstoffe wurde fast ganz von *R. E. Schmidt* bei den *Farbwerken vorm. Fr. Bayer* in Elberfeld durchgeführt, eine der bedeutendsten Leistungen der organischen Chemie und der Farbenchemie im besonderen. Schon lange waren lichtechte Farbstoffe, welche Wolle und Seide aus saurem Bade anfärben, ein großes Bedürfnis, aber die bis dahin erhaltenen Produkte auf andern Gebieten (Azo, Oxazin, Pyrazolon usw.) waren zum Teil wohl ziemlich bis gut lichtecht, dagegen ganz ungenügend waschecht, oder dann im Vergleich zu den lebhaften Triphenylmethanfarbstoffen trübe und auch in der Übersicht „leer".

Durch die Auffindung des Alizarinsaphirols (s. S. 520) und des Chinizaringrüns (s. S. 516) wurde das erste Mal der Beweis erbracht, daß auf dem Anthrachinongebiete neue, gänzlich unerwartete Möglichkeiten lagen, welche durch intensive und mühsame Arbeit Schritt für Schritt erobert werden mußten. Im Laufe der Jahre sind sozusagen alle Nuancen erhalten worden, von einer Reinheit und Lichtechtheit, welche man als einen der schönsten Erfolge der wissenschaftlichen systematischen Arbeit bezeichnen darf. Nur wer das Werden dieser Farbstoffklasse aufmerksam verfolgt, kann das erhaltene Ergebnis vollkommen würdigen.

Neben den gewöhnlichen Methoden des organischen Chemikers, als da sind Analyse, Schmelzpunkt und Färbung der Substanzen, hat man noch neue Hilfsmittel finden müssen. Das Wichtigste ist der Spektralapparat (Spektroskop), mittels dessen man die Spektren der Substanzen genau beobachtet. Es zeigt sich, daß viele der neuen Verbindungen nur auf diese Weise kleine, aber den Farbton oft wesentlich beeinflussende Verunreinigungen mit Sicherheit erkennen lassen. Sehr häufig zeigen sich beim Zusatz von Borsäure zu den in Schwefelsäure gelösten Anthrachinonabkömmlingen charakteristische Farbenumschläge, oder die Endreaktion kann an Hand des Auftretens neuer Absorptionsbanden oder durch das Verschwinden bestehender mit absoluter Sicherheit bestimmt

[1] *F. Ullmann*: Ann. 381, 11 (1911); Ber. 49, 741 (1916); D.R.P. 224982 (*Ullmann*) X. 586; D.R.P. 227324 (*Ullmann*) X. 587.

werden. Viele der neuen Farbstoffe sind ohne das Spektroskop nicht zu fabrizieren.

Ein anderes Hilfsmittel ist die Mikrophotographie, welche besonders bei den einfacheren Grundsubstanzen (Chinizarin, Anthrarufin usw.) durch Vergleich der Krystallform einen sicheren Schluß auf die Reinheit der Substanzen zuläßt.

An Hand des reichhaltigen Materials hat man folgende Regeln aufgefunden:

1. Verschiebung der Nuance durch Mono-Substitution des Anthrachinons in α-Stellung[1]).

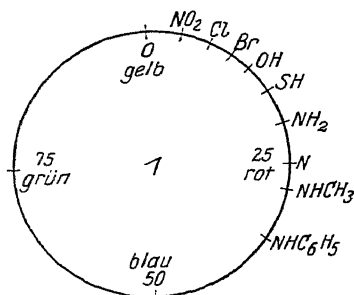



Abb. 5.

2. Verschiebung der Nuance durch Di-Substitution.

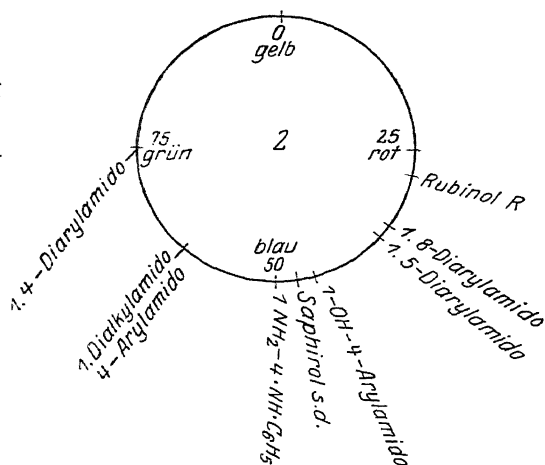
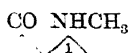
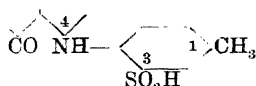



Abb. 6.

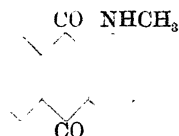
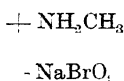
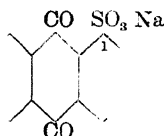
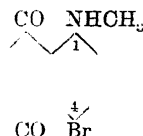
Die Anzahl der patentierten Farbstoffe ist sehr groß und die nachstehende Zusammenstellung gibt nur die wichtigsten Derivate. Dabei ist zu bemerken, daß mit dem Erlöschen des Patentschutzes eine Reihe der im Handel befindlichen Produkte verschwinden werden, da es zum Teil Umgehungsverfahren und Analogieprodukte sind. Zwei der nachstehend angeführten Farbstoffe werden mit Ausgangsmaterialien fabriziert, welche durch die *Bohn-Schmidt*-Reaktion am einfachsten gewonnen werden, nämlich das Alizarinbrillantcyaningrün und das Alizarinviridin. Beide wurden hier aufgenommen, weil sie sinngemäß zu dem Cyaningrün gehören.

[1]) Siehe auch *Winther-Georgievics*, II, 623. — *Schmidt, R. E.*: Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse 84, 412.

Amido- und Alphylamido-Anthrachinonfarbstoffe.

Alizarinastrol B (By.).

Die Sulfuration erfolgt mit Monohydrat + SO_3 wie beim Alizarinreinblau.
Vgl. D.R.P. 163646 (By.) VIII. 324

λ = **664,1**; 609,9; 564,0 in Wasser. Base Smp. 191—192°

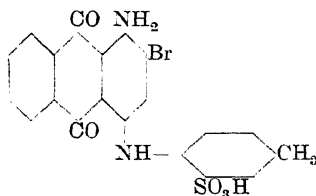
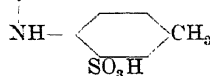
Grünblau, egalisiert. D.R.P. 159129 (By.) VIII. 323

mit viel p-Toluidin bei 180° — Na-Acetat

CO SO_3Na ... CO + NH_2CH_3 - $NaBrO_3$ → CO $NHCH_3$ ... CO, Smp. 167° — Br in Eisessig, Gegenwart von Na-Acetat oder in Pyridin → CO $NHCH_3$ ... CO Br, Smp. 194°

D.R.P. 149801 (By.) VII. 194 — D.R.P. 256515 XI. 551 (*B. A. S. F.*)[1] und D.R.P. 175024 VIII. 283 (By.) — D.R.P. 164791 (By.) VIII. 280

Die Farbstoffe von *Höchst* (Alizarindirektblau) sind analog zusammengesetzt, zum Teil unterscheiden sie sich lediglich durch die Stellung der Sulfogruppen: statt in 3'-Stellung in 2', oder auch im Anthrachinonkern in 5, 6, 7 oder 8. Auch das Disulfoderivat hat ähnliche färberische Eigenschaften. Die Marke R ist das Anilidoderivat, mit Rongalit gelborange ätzbar.

Die Lichtechtheit der Alizarinastrole ist entschieden nicht so hervorragend wie jene der nachfolgend zu besprechenden sauren Alizarinfarbstoffe. Helle Töne werden am Lichte mit der Zeit grau, so daß z. B. die *Manufacture Nationale des Gobelins* in Paris diesen Farbstoff ausgeschaltet hat. (Freundl. Mitteilung des technischen Direktors der dortigen Musterfärberei, Juli 1924.)

Alizarinreinblau B und R. (*Unger.*)

CO NH_2, Br, CO, NH—, CH_3, SO_3H

λ = 643,1; **588,3**; 549,3

Reinblau; fast so rein und ebenso farbkräftig wie Anilinblau (S. 262). Besonders für Wolle und zinn-phosphat-beschwerte Seide unentbehrlich. Die Lichtechtheit auf Wolle ist

[1]) Das Methylamidoanthrachinon ist auch darstellbar aus dem α-Chloranthrachinon nach D.R.P. 144634 (By.) VII. 201 und das α-Methylamido-2.4-Dibrom-Anthrachinon (Smp. 158°) für das 2-Bromalizarinastrol, nach D.R.P. 164791 (By.) VIII. 280.

Statt bromieren kann man auch nitrieren und direkt toluidieren, man erhält die gleiche Base. Siehe Alizaringeranol, S. 625.

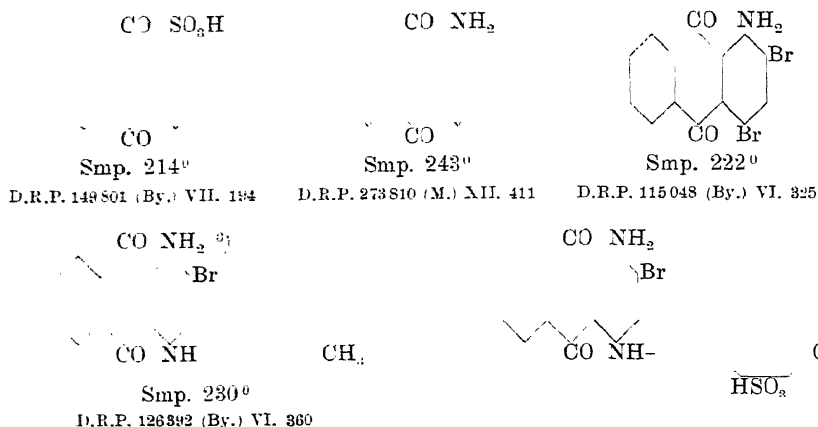
ausgezeichnet, dagegen auf chargierter Seide bedeutend schlechter. Die Bemerkung, welche bei dem Alizarinastrol gemacht wurde, gilt sinngemäß Wort für Wort auch hier. Analoga sind Alizarindirektblau (M), Alizarincyanol (C)[1]. Die Marke R, das Anilinderivat, ist weniger wichtig. Saphirol A entspricht Alizarinreinblau R, aber ohne Brom.

CO SO_3H … CO — Smp. 214° — D.R.P. 149801 (By.) VII. 194

CO NH_2 … CO — Smp. 243° — D.R.P. 273810 (M.) XII. 411

CO NH_2, Br … CO Br — Smp. 222° — D.R.P. 115048 (By.) VI. 325

CO NH_2 [2], Br … CO NH — CH_3 — Smp. 230° — D.R.P. 126392 (By.) VI. 360

CO NH_2, Br … CO NH — CH_3, HSO_3

Das Cyananthrol (B), $\lambda =$ **623,3**; 577,0; 535,7, unterscheidet sich vom vorstehenden Farbstoff lediglich dadurch, daß es an Stelle des Br-Atoms eine CH_3-Gruppe enthält[2] (Sulfuration mit ganz schwacher rauchender Schwefelsäure bei 30—40°[3]).

Es ist vielleicht hier am Platze, etwas Näheres über die Sulfuration der Anthrachinonfarbstoffe dieser Gruppe zu berichten.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die folgende Methode allgemeine Anwendbarkeit besitzt: Man löst die Farbstoffbase in 5—10 Teilen Monohydrat, erwärmt auf 40—50° und sulfuriert nun durch langsames und vorsichtiges Hinzutropfen von 60%igem Oleum bis zum gewünschten Grad.

Die Literatur darüber ist sehr umfangreich. Die wichtigsten Patente sind hier zusammengestellt:

Sulfuration mit 20% Oleum bei 70° — D.R.P. 151513 (By.) VII. 213;
Sulfuration mit Monohydrat bei 50—100° (vielleicht mit etwas Oleum) — D.R.P. 126392 (By.) VI. 360;
Sulfuration mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur — D.R.P. 121684 (Bad.) VI. 395;
Sulfuration mit Monohydrat bei 50° — D.R.P. 121685 (Bad.) VI. 396;
Sulfuration mit Borsäure und Oleum — D.R.P. 132622 (Bad.) VI. 409.

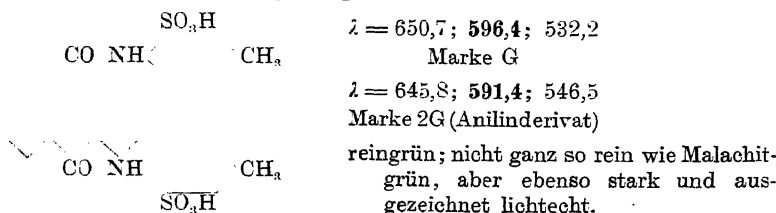
Man kann aber auch die Sulfogruppe schon bei der Arylierung einführen, indem man dazu Sulfanilsäure (D.R.P. 151018 (Bad.) VII. 216); oder o- oder p-Toluidinsulfosäure verwendet (D.R.P. 181879 (M.) VIII. 318.).

Alizarincyaningrün G.

CO NH — SO_3H, CH_3 … CO NH — CH_3, SO_3H

$\lambda = 650{,}7$; **596,4**; 532,2
Marke G

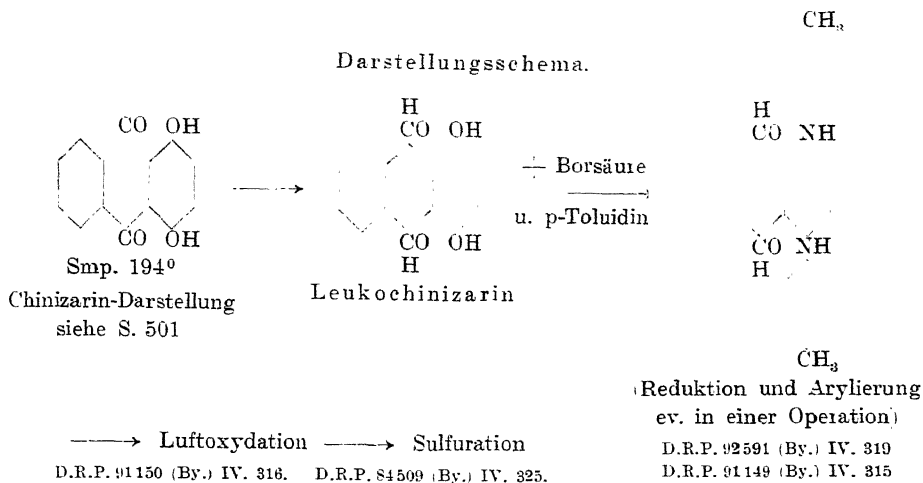
$\lambda = 645{,}8$; **591,4**; 546,5
Marke 2G (Anilinderivat)

reingrün; nicht ganz so rein wie Malachitgrün, aber ebenso stark und ausgezeichnet lichtecht.

[1] D.R.P. 183395 (M.) VIII. 312. [2] Nach D.R.P. 131873 (Bad.) VI. 406.
[3] Vgl. D.R.P. 126392 (By.) VI. 360. Siehe auch *Fierz*: Farbenchemie, II. Aufl., 1922, und Z. f. F. u. T. Chem. 1904, S. 220.

Darstellungsschema.

CO OH / CO OH — Smp. 194° — Chinizarin-Darstellung siehe S. 501 ——→ Leukochinizarin (H, CO OH / CO OH, H) —+ Borsäure u. p-Toluidin——→ (H, CO NH, CH_3 / CO NH, H, CH_3)

(Reduktion und Arylierung ev. in einer Operation)
D.R.P. 92591 (By.) IV. 319
D.R.P. 91149 (By.) IV. 315

——→ Luftoxydation ——→ Sulfuration
D.R.P. 91150 (By.) IV. 316. D.R.P. 84509 (By.) IV. 325.

Das Leukochinizarin kondensiert sich schon bei 90° glatt zum Leukochinizaringrün, während das Chinizarin erst beim Kochen mit p-Toluidin (oder Anilin) in Gegenwart von Borsäure reagiert, wobei unerwünschte Nebenreaktionen (Oxydationen) eintreten[1]. Bildung des 2-Oxy-1.4-Diarylamidoanthrachinon.

Identisch mit Alizarincyaningrün sind Alizarinbrillantgrün G (C), Alizarindirektgrün G (M) u. a. m.[2]).

Man hat aber heute wohl allgemein die Fabrikation des Alizarincyaningrüns über das schwierig herzustellende Chinizarin verlassen und gewinnt die Farbbase entweder aus dem sehr leicht zugänglichen 1.4-Nitrochloranthrachinon oder dem 1.4-Nitrooxyanthrachinon. Erste Methode scheint mir die einfachste und billigste. Bei der Kondensation mit aromatischen Aminen entsteht aus dem Nitrooxyderivat zuerst quantitativ das Alizarinirisol. In beiden Fällen bildet sich aus einem Teil der Anilinbase glatt das Azoxyamin, welches zum Amin regeneriert werden kann.

Das Chinizaringrün ist der erste saure, wertvolle Anthrachinonfarbstoff. Die bekannten Verfahren, die zur Darstellung führen, sind mannigfaltig. Neben den erwähnten sind die folgenden noch mehr oder weniger wichtig und interessant als Vorsorge und Umgehungspatente.

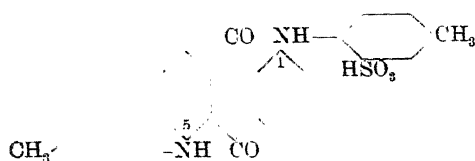
Darstellung von Chinizaringrün durch Reduktion und Toluidierung in einer Operation[3]; Sulfuration der Leukochinizaringrünbase[4]) und nachträgliche Oxydation mit Luft oder PbO_2 [5]) oder mit MnO_2 [6]) zum Chinizaringrün.

Leicht erhält man die Farbstoffe auch aus dem teuren 1.4-Dichloranthrachinon[7]) oder, wie oben erwähnt, aus dem 1-Chlor-4-Nitro-Anthrachinon[8]) durch Arylierung.

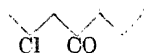
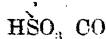
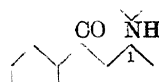
Erwähnenswert sind noch die homologen Chinizaringrün oder Anthrachinonblaugrün B und O (B) aus 1.4-Cl-6(7)-Sulfoanthrachinon (siehe S. 489), oder aus den *Claus*schen Säuren, sie enthalten die Sulfogruppe im Anthrachinonkern in 6- oder 7-Stellung.

Die Darstellung gelingt auch über die Nitrooxy- oder Amidooxy-Anthrachinonsulfosäuren 1.4.6 und 1.4.7 durch direkte Arylierung[9]) [10]).

1) D.R.P. 86150 (By.) IV. 308 und D.R.P. 91149 (By.) IV. 315.
2) D.R.P. 181879 (M.) VIII. 318; vgl. Z. f. F. u. T. Chem. 1904, I, 101.
3) D.R.P. 92591 (By.) IV. 319. 4) D.R.P. 92997 (By.) IV. 328. 5) D.R.P. 93310 (By.) IV. 327.
6) D.R.P. 95547 (By.) V. 292. 7) D.R.P. 125698 (By.) VI. 359. 8) D.R.P. 126803 (By.) VI. 362.
9) D.R.P. 101919 (By.) V. 297. 10) D.R.P. 105634 (By.) V. 298.

Anthrachinonviolett (Alizarincyklamin?).

λ = undeutlich

Man stellt aus den Abfallsäuren der Alizarinsaphirol-Fabrikation oft das 1.8-Isomere dar.

Ziemlich reines Rotviolett, ähnlich „Clematin". (In Oleum grün!)

Das 1.8-Isomere hat die gleichen Eigenschaften; siehe die Bemerkung über die Arbeit *Kaufler*. S. 493.

Anthrachinonblau SR (B).

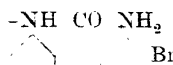
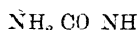
CH$_3$ -NH CO NH$_2$

Br

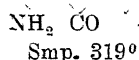
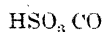
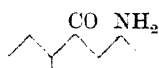
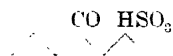
D.R.P. 121684 (B) VI. 395.

Br

NH$_2$ CO NH CH$_3$

HSO$_3$

wird dargestellt aus dem Tetrabromdiamido-Anthrachinon (siehe S. 496) durch Arylierung mit Anilin oder p-Toluidin und nachträglicher Sulfuration. Färbt Wolle und Seide rein grünblau.

CO HSO$_3$ CO NH$_2$

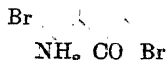
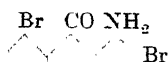
HSO$_3$ CO NH$_2$ CO

Smp. 319°

D.R.P. 157123 (By.) VIII. 230. D.R.P. 256515 (Bad.) XI. 551.

Br CO NH$_2$

Br

Br

NH$_2$ CO Br

Smp. > 300°

D.R.P. 137783 (Bad.) VI. 312.

CH$_3$ -NH CO NH$_2$

Br

Br

CH$_3$

D.R.P. 121528 (B.) VI. 391.

Alizarinuranol R und 2 B (By.).

Beide Farbstoffe sind Derivate des 1.4-Diamidoanthrachinons (S. 493). Sie färben rein blaue Töne auf Wolle und Seide und egalisieren ausgezeichnet. Darstellung:

CO SO_3H — NH_3, $NO_2C_6H_4SO_3H$ — CO NH_2

CO — CO

Smp. 214° — Smp. 243°

D.R.P. 149801 (By.) VII. 194. — S.P. 90622.

COOHCOOH — CO NHCOCOOH — HNO_3 — CO NHCOCOOH

CO — CO NO_2

Smp. 226°

Ber. 39, 639 (1906)

Na_2CO_3 — CO NH_2 — CO NH_2

CO NO_2 — CO NH_2

Smp. 296° — Smp. 268°

Ber. 39, 639 (1906)

Epichlorhydrin in Eisessig — mit Aethylenchlorhydrin Eisessig-Nit...

CO $NHCH_2CHOHCH_2Cl$ — CO $NHCH_2CH_2OR$

CO $NHCH_2CHOHCH_2Cl$ — CO $NHCH_2CH_2OR$

Alizarinuranol R — Alizarinuranol 2 B

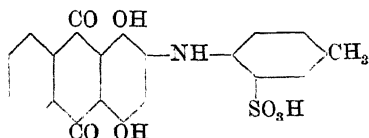
D.R.P. 218571 (By.) IX. 714. — D.R.P. 235312 (By.) X. 589.

und sulfuriert nach D.R.P. 220627 (By.) IX. 715.

Es ist zu bemerken, daß beide Produkte sich äußerst leicht sulfurieren lassen, schon in konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur, die Sulfogruppe tritt wahrscheinlich in die Seitenkette ein[1]).

Alizarinheliotrop.

CO OH — NH — CH_3, SO_3H

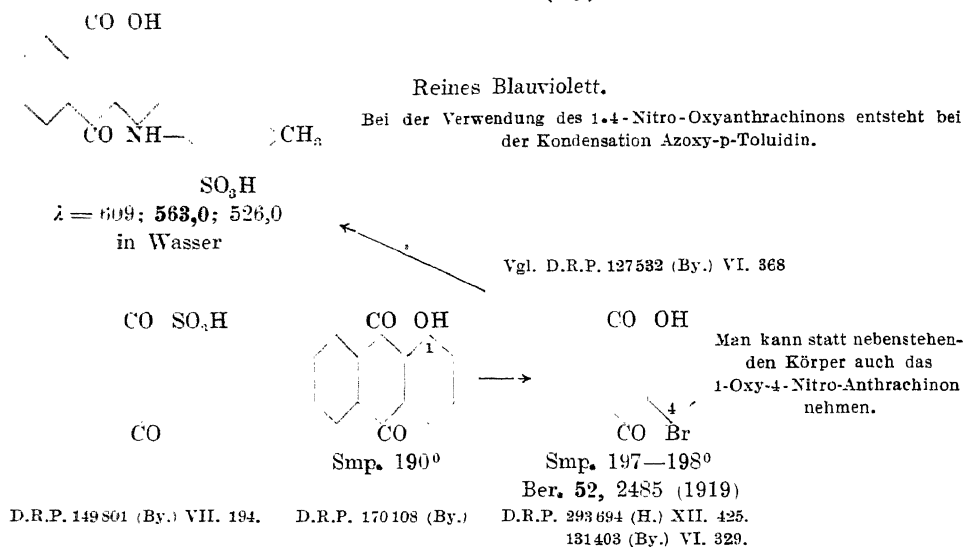
CO OH

λ der Base in 96%iger H_2SO_4.
Farbe blaurot, $\lambda = 583,0$; $521,6$; $499,0$;
+ Borsäure = blaugrün,
$\lambda = 502,9$; $470,5$

[1]) D.R.P. 220627 loc. cit.

aus Purpurin durch Reduktion und Kondensation mit Anilin oder p-Toluidin und nachträglicher Sulfuration.

Die Base stellt prachtvolle Nadeln dar, die sich in konz. Schwefelsäure blaurot lösen; auf Zusatz von Borsäure Farbenumschlag nach Blaugrün.

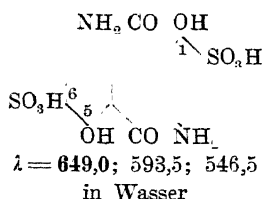
„Gemischte" Oxy-Amidoanthrachinonfarbstoffe.

Alizarinirisol (By).

Man erhält diesen Farbstoff auch durch einmalige Kondensation von Chinizarin mit p-Toluidin; er ist also ein Zwischenprodukt des Alizarincyaningrün G[1]).

Isomer und z. T. identisch sind Alizarincyanolviolett R und Alizarindirektviolett R Die Sulfogruppen stehen entweder in anderer Stellung (2) im p-Toluidinrest[2]), oder auch im zweiten Benzolring des Anthrachinons[3]).

Die Monobromierung des Erythrooxyanthrachinon ist schwierig, es bildet sich leicht das 2.4-Dibromprodukt Smp. 235° (namentlich bei Zusatz von Natriumacetat) oder wenigstens ein Gemisch beider, mit noch unbromiertem Produkt[4]).

Alizarinsaphirol B (SE) (By.).

NH₂ CO OH
1 SO₃H
SO₃H 6 5
OH CO NH₂
λ = **649,0**; 593,5; 546,5
in Wasser

Färbt etwas grüner als Alizarinreinblau B; zieht nicht auf beschwerte Seide. Alizarinsaphirol B ist sehr empfindlich gegen Salzlösungen

Wichtigster Vertreter der ganzen Gruppe.

1) Vgl. D.R.P. 86150 (By.) IV. 308. 2) Vgl. Z. f. F. u. T. Chem. 2, 429.
3) D.R.P. 181879 (M.) VIII. 318.
4) Vgl. D.R.P. 127532 (By.) VI. 368 und Ber. 52, 2485 (1919) und Lit. loc. cit.

CO SO_3H — 1 — 5 — SO_3H CO
D.R.P. 157123 (By.) VIII. 230.

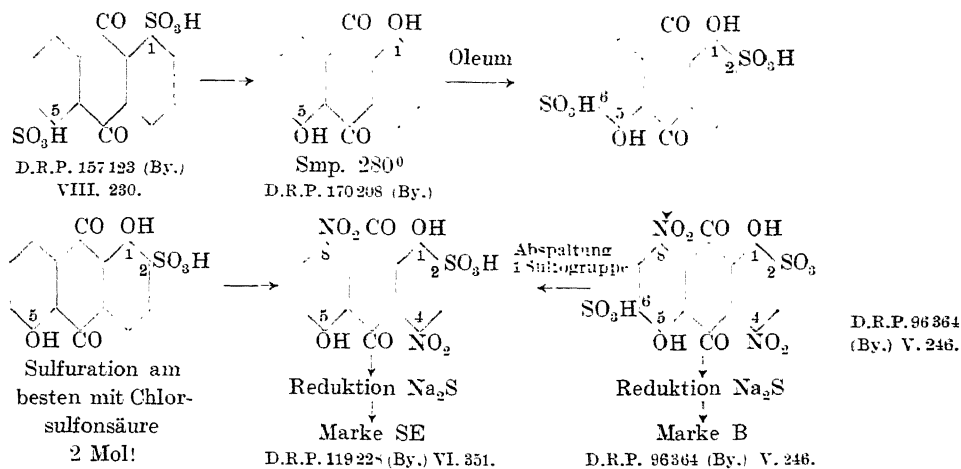
→ CO OH — 1 — 5 — OH CO
Smp. 280°
D.R.P. 170298 (By.)

Oleum → CO OH — 1 — 2 SO_3H — SO_3H 6 — 5 — OH CO

CO OH — 1 — 2 SO_3H — 5 — OH CO
Sulfuration am besten mit Chlorsulfonsäure 2 Mol!

→ NO_2 CO OH — 8 — 1 — 2 SO_3H — 5 — 4 — OH CO NO_2
Reduktion Na_2S
Marke SE
D.R.P. 119228 (By.) VI. 351.

Abspaltung 1 Sulfogruppe ← NO_2 CO OH — 8 — 1 — 2 SO_3 — SO_3H 6 — 5 — 4 — OH CO NO_2
Reduktion Na_2S
Marke B
D.R.P. 96364 (By.) V. 246.

D.R.P. 96364 (By.) V. 246.

Die Marke SE ist etwas röter, egalisiert besser und hat eine gute Abendfarbe. Sie ist auch besser salzecht (daher SE!).

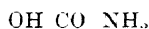
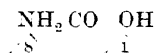
Über Reduktion mit S_2O_3 D.R.P. 108362 (By.) V. 251.
mit Sulfit D.R.P. 103395 (By.) V. 252.

(Die Reduktion geht glatt mit Na_2S und NaOH ohne Emeraldolbildung auch für die Diamidoanthrarufindisulfosäure.)

Die Diamidoanthrarufinmonosulfosäure, das Saphirol SE, kann auch aus der Disulfosäure dargestellt werden durch Abspaltung einer Sulfogruppe (Erhitzen mit H_2SO_4; Reduktion mit Na_2S.)[1]) oder aus dem p-Diaminoanthrarufin durch sorgfältige Sulfuration[2]).

Von Chrysazin ausgehend, wird nach den genau gleichen Reaktionen ein isomeres Saphirol erhalten, es ist leichter löslich und färbt etwas grünlicher als Saphirol B[3]).

Die „Base" des Alizarinsaphirols hat untenstehende Formel (siehe auch darüber S. 486)

NH_2 CO OH — 8 — 1 — OH CO NH_2

Prachtvolle grünglänzende lange Nadeln aus Nitrobenzol. Zersetzung beim Erhitzen bei ca. 250°.

Lösung in konz. Schwefelsäure (96%) gelb mit prachtvoller orangefarbiger Fluorescenz. Auf Zusatz von Borsäure schön blau mit rot-blauer Fluorescenz.

$$\lambda = 618{,}4 \text{ und } 568{,}3,$$

sie ist das Ausgangsmaterial für das Algolbrillantviolett 2 R und 3 R, nämlich das (N)-Dibenzoylderivat resp. Dianisylderivat (2 R).

Die entsprechenden Absorptionsstreifen für Saphirol B und SE sind in H_2SO_4

B auf Zusatz von Borsäure blau mit roter Fluorescenz, $\lambda = 636{,}0;\ 579{,}0;$
SE „ „ „ „ violett mit blauroter Fluor., $\lambda = 618{,}0;\ 568{,}0.$

Man sieht auch hier, daß die Sulfogruppe nach Blau dirigiert, wie in allen bekannten organischen Farbstoffen.

Es ist möglich, die beiden Disulfosäuren 1.5 und 1.8 gemeinsam zu verschmelzen und aus dem erhaltenen Gemisch von Anthrarufin und Chrysazin das gemischte Saphirol herzustellen. Bei dieser Methode wird ein Teil des Chrysazins, welches etwas empfindlicher gegen die Kalkschmelze ist, zerstört (Zusatz von $CaCl_2$!), so

[1]) D.R.P. 108578 (By.) V. 252 und D.R.P. 110880 (By.) V. 254.
[2]) D.R.P. 117892 (By.) VI. 347. [3]) D.R.P. 100136 (By.) V. 247.

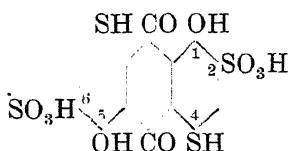
daß es angezeigt ist das rohe Dioxyanthrachinon aus Chlorbenzol umzukrystallisieren, respektive das Rohprodukt mit diesem oder einem ähnlich wirkenden Lösungsmittel zu extrahieren (Toluol, Xylol). Es bleiben in der Hauptsache Eisenverbindungen zurück und etwas Zersetzungsprodukte, die jedoch nur ungefähr 10% der Gesamtmenge ausmachen, so daß diese Methode nicht teurer ist, als die ursprünglich von *Bayer* angegebene, welche in der Trennung der 1.5-Disulfosäure von der 1.8-Disulfosäure durch Abfiltrieren über Asbest oder porösem Steinzeug beruht (siehe S. 484).

Das Gemisch der beiden isomeren Saphirole hat fast die identischen Eigenschaften wie das Saphirol aus reinem Anthrarufin. Die Löslichkeit ist ein wenig größer, so daß die Färber die Vorschrift zum Färben abändern müssen, was bekanntlich häufig Reklamationen verursacht. Echtheit und sonstige Eigenschaften sind jedoch genau gleich.

Alizarinemeraldol G (By.).

$\lambda = 692{,}9;\ 640{,}4;\ 588{,}1$ in Wasser

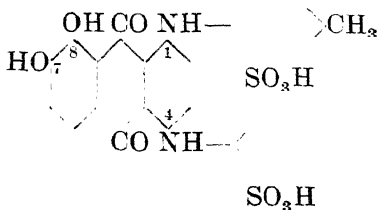
$\lambda = 678{,}6;\ 620{,}7;\ 574{,}5$ in Essigsäure

SH CO OH
SO_3H (2), SO_3H (6)
OH CO SH

Färbt rein grün-blau Wollfarbstoff. Alkaliempfindlich

D.R.P. 172575 (By.) VIII. 331.
D.R.P. 178840 (By.) VIII. 332. Reduktion mit $Na_2S_2O_3$.
D.R.P. 180016 (By.) VIII. 334. Reduktion mit H_2S in essigsaurer Lösung.

Während man bei der Reduktion des Dinitro-disulfo-Anthrarufins unter gewöhnlichen Umständen (alkalisch und heiß) das Alizarinsaphirol erhält, gelingt es anderseits unter ganz bestimmten Bedingungen, die Reaktion in andere Richtung zu leiten. Die genauen Bedingungen sind z. B. in den D.R.P. loc. cit. angegeben und bestehen darin, daß man die Reduktion mit der berechneten Menge Sulfid vornimmt, wobei die Lösung zuerst alkalisch und darauf in einem gegebenen Zeitpunkte schwach sauer reagieren muß. Die Nitrogruppe wird fast quantitativ als N_2O abgespalten und der Farbstoff fällt rein als Natronsalz aus. Die Ausbeute soll 72% der theoretisch möglichen Menge betragen. Ich selbst habe nie mehr als 55% erhalten.

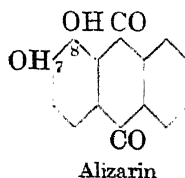
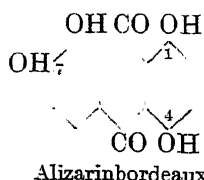
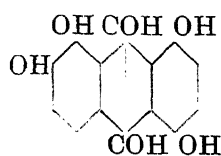
Alizarinviridin FF.

OH CO NH— CH_3 SO_3H
HO (7)
CO NH— SO_3H

$\lambda = 672{,}3;\ 616{,}2$ in Wasser

Färbt auf Chrombeize (auch ohne) ein lebhaftes reines, lichtechtes Blaugrün. (Für Baumwolldruck!)

D.R.P. 91150 (By.) IV. 316 u. Patente bei Chinizaringrün

Vgl. D.R.P. 148306 u. ff. (Bad). VII. 215ff.

OH CO / OH (7) / CO
Alizarin

OH CO OH / OH (7) / CO OH
Alizarinbordeaux
D.R.P. 60855 (By.) III. 198.

OH COH OH / OH / COH OH
Leukoalizarinbordeaux
D.R.P. 90722 (By.) IV. 324.

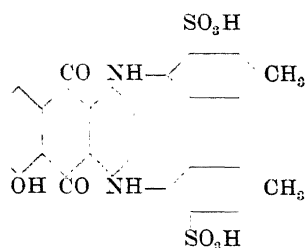
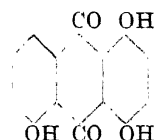
Identisch ist das Brillantalizarinviridin F (Teig) (By) und wahrscheinlich das Anthrachinonblaugrün BXO der Badischen Anilin- u. Sodafabrik.

Alizarinbrillantcyaningrün.

SO_3H

CO NH— CH_3

OH CO NH— CH_3

SO_3H

D.R.P. 86150 (By.) IV. 308.
D.R.P. A. F. 17881 (M.) VIII. 321.
D.R.P. 170113 (By.) VIII. 329.

Darstellung aus:

CO OH

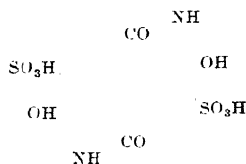
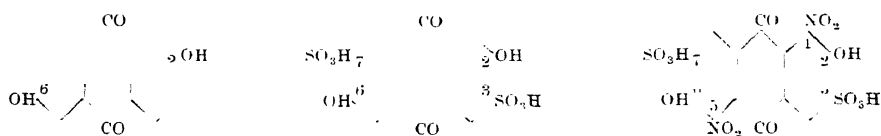
OH CO OH

1.4.5 (1.4.8)-Trioxyanthrachinon (siehe S. 543).

D.R.P. 161026 (By.) (1904).
W. II. 688. VIII. 256.

Ein isomerer Farbstoff wird dargestellt aus der 1.4.5-Trioxyanthrachinon-6-Sulfosäure[1].

Erweco-Alizarinsäureblau R (*R. Wedekind & Co., Illjinski*).

CO, OH, OH^6, CO — CO, SO_3H 7, 2 OH, OH^6, 3 SO_3H, CO — CO NO_2, SO_3H 7, 1 2 OH, OH 6 5, 3 SO_3H, NO_2 CO

D.R.P. 235776 (1911), D.R.P. 244372, D.R.P. 245014, D.R.P. 247245 (X. 612ff.).

Zu der Gruppe der sauren Anthrachinonfarbstoffe gehören noch das Alizarin Blauschwarz 3B und S (By.) siehe die Arylierung des Purpurins Seite 509 u. 534, ferner Alizarinrubinol und Alizaringeranol, siehe die Kapitel über Anthrachinon-pyridone und -pyrimidone.

Die hier beschriebenen Reaktionen verlaufen oft quantitativ, die Kondensation mit Arylamiden gibt dagegen oft nur ca. 80—85 % der theoretisch zu erwartenden Ausbeute.

Die sauren Anthrachinonfarbstoffe lassen sich alle chromieren, die Nuance bleibt dabei gleich, wird aber meist etwas stumpfer. Sie egalisieren oft nicht sehr gut.

Über Färbevermögen der Oxy-Amido-Alkyl- und Arylamido-Anthrachinone vgl. auch die instruktive Zusammenstellung in *Georgievics* V., S. 257.

[1]) D.R.P. 166433 (By.) VIII. 327.

Die beizenfärbenden Oxyanthrachinone.

1. Das Alizarin und die Alizarinschmelze, sowie die damit zusammenhängenden Produkte.

2. Polyoxyanthrachinone. Die Reaktion von Bohn-Schmidt.

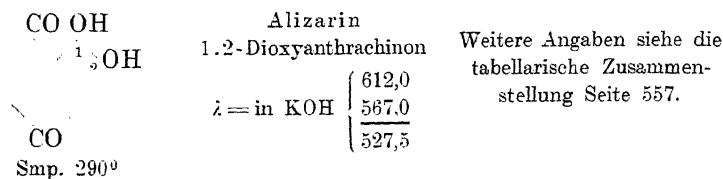
Das Alizarin und seine Verwandten.

Formel:

CO OH
1 2 OH
CO
Smp. 290°

Alizarin
1.2-Dioxyanthrachinon

λ = in KOH { 612,0 | 567,0 | 527,5 }

Weitere Angaben siehe die tabellarische Zusammenstellung Seite 557.

Das Alizarin ist neben dem Indigo das bedeutendste Produkt der Farbenchemie, obschon der Menge nach wahrscheinlich Nigrosin und Direkttiefschwarz E. W. ebenso große Produkte sind.

Krapp. Geschichtliches[1]).

Von der älteren Literatur über den natürlichen Krapp erwähne ich besonders die ausgezeichnete, einst wichtige Quelle der Färberei und Farbenfabrikation: *P. Schützenberger:* Die Farbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei. 6. Buch, II. Auflage, deutsch von Dr. *Hermann Schröder* (Berlin: Robert Oppenheimer 1870).

Die dortigen Ausführungen haben bleibendes Interesse und seien deshalb von Seite 71—72 wiedergegeben:

„Der Krapp, Färberröte, Röte (Garance, Madder) ist die Wurzel einer in der Botanik mit dem Namen Rubia bezeichneten perennierenden Pflanze, die im mittleren Asien und südlichen Europa heimisch ist.

Linné beschreibt sechs Arten der Pflanze:

1. Rubia tinctorum, gemeine Färberröte, mit zwei Abarten, die angebaute und die wilde, welche in den meisten Gegenden Europas angetroffen wird.

2. Rubia peregrina, fremde Färberröte. Sie wächst in Persien, Piemont, im südlichen Frankreich und auf Minorka.

3. Rubia lucida, glänzende Röte, auf Majorka heimisch.

4. Rubia angustifolia, schmalblätterige Röte, auf Majorka heimisch.

5. Rubia cordifolia, herzblätterige Röte, auf Minorka, in China, Japan und Sibirien.

6. Rubia manjith., in Ostindien.

---

[1]) Siehe für Details: *Gnehm*: Die Anthracenfarbstoffe; *Felsen*: Das Alizarin und seine Konkurrenten. Chemie des Steinkohlenteers; *Schultz*: II, 250 (1901). *H. Rupe*: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe I, 212, 226 (1900). Literaturnachweise ebendaselbst!

In der Levante wurde die Krappflanze schon in den frühesten Zeiten angebaut, namentlich in der Gegend von Adrianopel, Smyrna und auf der Insel Cypern. Nach den Angaben Dioskorides und Plinius wurde sie bereits von den Ägyptern, Persern und Indiern angewendet. Man findet mitunter noch gefärbte Stoffe von ziemlich altem Ursprung, deren Farbe beweist, daß die Alten schon eine völlige Kenntnis des Färbens mit Krapp besaßen. (Bull. d. l. Soc. de Mulhouse. Bd. I, S. 176.) Die Griechen und Römer kannten die Pflanze unter dem Namen Erythrodanon und Rubia. Das französische Wort Garance stammt von dem Wort Verantia oder Varantia, mit welchem Namen man im Mittelalter die Wurzel bezeichnete und welcher rote Farbe oder nachher Farbe bedeutet, ob das deutsche und holländische Krapp oder Grapp ebendaher stammen, ist zweifelhaft.

Aus der Levante kam sie nach Italien, namentlich nach der Toscana und schließlich nach Gallien. Um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts fingen die Holländer an, sich mit ihrer Kultur zu beschäftigen, nachdem sie zum zweitenmal aus Frankreich verschwunden war. Karl V. führte den Krappbau im Elsaß ein, Colbert im Jahre 1766 in der Gegend von Avignon im südlichen Frankreich, wo er jedoch erst durch die Bemühungen des Staatssekretärs Bertin im Jahre 1789 von wirklicher Bedeutung wurde. Nach einer andern Angabe kam die Kultur des Krapps durch *Franzen*, Landwirt zu Hagenau ums Jahr 1760 im Elsaß auf. . . .

Die in den verschiedenen Ländern hauptsächlich angebauten Arten sind: Rubia tinctorum (am meisten verbreitet), Rubia cordifolia und Rubia peregrina."

Die weiteren Ausführungen befassen sich mit der eingehenden Beschreibung der botanischen und chemisch-färberischen Verhältnisse, und es würde zu weit führen, sie hier abzudrucken.

Es sei nur noch bemerkt, daß *Georg Forster* 1775 auf seiner Weltreise mit *Cook* auf den Freundschaftsinseln des Pacific, ebenfalls den Krapp und die Krappfärberei angetroffen hat, ein Beweis, daß die Krappfärberei universelle Bedeutung hatte.

Das Alizarin aus der Krappwurzel wurde demnach seit Jahrtausenden zur Erzeugung echter roter Färbungen benützt. Zum ersten Male wurde die Verbindung von *Colin* und *Robiquet* im Jahre 1826[1]) rein isoliert. Der Name Alizarin stammt vom arabischen „Alizari", der orientalischen Bezeichnung für Krapp. Außer in der Krappwurzel ist Alizarin auch in der Chaywurzel, auch indischer Krapp genannt, von *Schützenberger* und *Perkin* und *Hummel* neben anderen Anthracenabkömmlingen aufgefunden worden[2]).

In der frischen Krappwurzel findet sich das Alizarin in der Form eines Glucosides, der Ruberythrinsäure ($C_{26}H_{28}O_{13}$)[3]). Die Rubery-

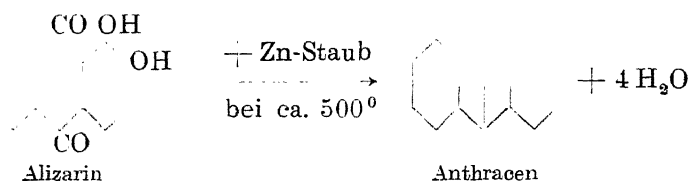
[1]) Ann. de chim. physique 34, 225 (1826). Berzelius Jahresberichte 1828. Ältere Literatur und Geschichte ausführliche Darstellung. *Schultz*: Teerfarbstoffe II. 250—253 Fußnoten (1900).

[2]) *Schützenberger-Schröder*: Farbstoffe. S. 279. *A. G. Perkin* und *Hummel*: Soc. 63. 1160; s. *Rupe*: I, 220 loc. cit. [3]) *Graebe* und *Liebermann*: Ann. Suppl. 7, 196.

thrinsäure wurde zuerst von *Rochleder*[1] 1851 aus dem Krapp isoliert. *Liebermann* und *Bergami*[2] erhielten ungefähr 0,1 % an Ruberythrinsäure vom Gewicht der Krappwurzel, neben freiem Alizarin, Purpurin, Pseudopurpurin u. a. m.[3]), Smp. 258—260°; der Zucker der Ruberythrinsäure ist eine Biose. Das Octoacetylderivat des Glucosides bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 230°. An färbenden Bestandteilen finden sich ungefähr 4 % im trockenen Krapp.

Die Formel des Alizarins wurde von *Strecker*[4] als $C_{14}H_8O_4$ festgestellt und darauf 1868 von *Graebe* und *Liebermann* die Konstitution ermittelt. Durch die *Baeyer*sche Methode der Zinkstaubdestillation entsteht Anthracen[5]).

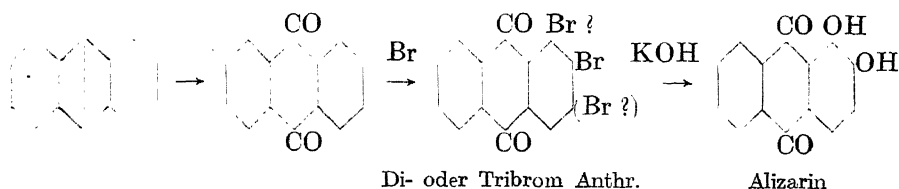
CO OH, OH, CO (Alizarin) + Zn-Staub → (bei ca. 500°) Anthracen + $4\,H_2O$

Alizarin Anthracen

Schon im gleichen Jahre (14. Dez. 1868) berichteten *Graebe* und *Liebermann* in dem französischen Patente 83557 über die Synthese des Alizarins vom Anthracen ausgehend[6]) und in Gemeinschaft mit *Caro*[7]), bei der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* verbesserten sie die Methode, indem sie von der Sulfosäure des Anthrachinons ausgingen. [E. P. 1936 (1869) 25. VI. 1869.]

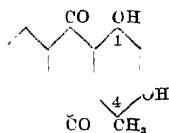
Die ursprüngliche Methode erwies sich als zu teuer, indem man dazu das damals besonders kostspielige Brom verwenden mußte (s. S. 489):

Anthracen → CO, CO (Anthrachinon) —Br→ CO Br ?, Br, (Br ?), CO —KOH→ CO OH, OH, CO

Di- oder Tribrom Anthr. Alizarin

---

[1]) *Rochleder*: Ann. 80, 324; B. Ber. 3, 292 (1870). [2]) *Liebermann*: Ber. 20, 2241 (1887).

[3]) *Schultz* und *Marchlewski*: Soc. 63, 969; 65, 183.

CO OH (1), OH, CO, CH_3 (4)

1.3-Dioxy-4-Methylanthrachinon. Smp. 290°
Rubiacin

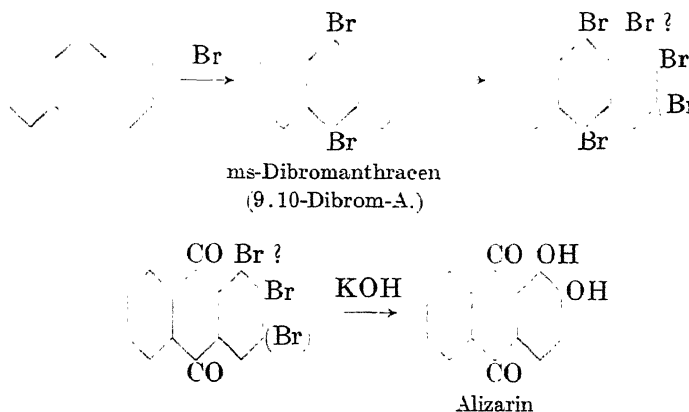
[4]) Zeitschr. f. Chemie (N. F.) 4, 263 (1868). [5]) Ber. 1, 49 (1868); Ann. Suppl. 7, 291.

[6]) Ber. 2, 14, 333 (1869); 1, 49 (1868); Ann. Suppl. 7, 297.

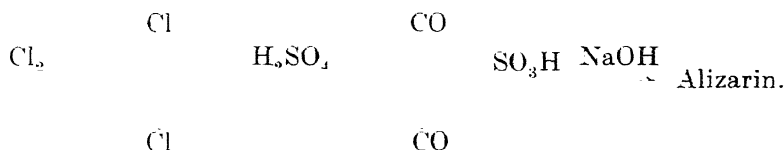
[7]) Ber. 45 (!), 2003 (1912); 3, 359 (1870); Ann. 160, 130.

Ein modifiziertes Alizarinverfahren verlief schematisch wie folgt:

Br Br Br ?
Br → Br → Br
Br Br Br
ms-Dibromanthracen
(9.10-Dibrom-A.)

CO Br ? CO OH
Br KOH → OH
(Br)
CO CO
Alizarin

Siehe auch *H. Caro*, Ber. **45**, 2003 (1912).

Ein ähnliches, bedeutend besseres Verfahren fand gleichzeitig *W. H. Perkin*, indem er das gereinigte Anthracen (mit KOH destilliert!) zuerst in das meso-Dichloranthracen verwandelte und dieses darauf durch Erhitzen mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure in mono- und Disulfoanthrachinon überführte:

Cl_2 → Cl, Cl → H_2SO_4 → CO, CO, SO_3H → NaOH → Alizarin.

Siehe seine beiden Vorträge vor der chemischen Sektion der Society of Arts im Mai 1879. „The History of Alizarin and Allied Colouring Matters and their Production from Coal Tar", S. 11 ff.

Nach dieser Methode fabrizierte *W. H. Perkin* große Mengen von sehr reinem Alizarin, welches dem deutschen längere Zeit überlegen war.

W. H. Perkin, der Entdecker des Mauveïns, reichte einen Tag später (26. Juni 1869) ebenfalls das Verfahren über die Sulfosäure des Anthrachinons[1]) ein, und auch die *Höchster Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning* fanden die gleiche Reaktion, welche, durch Dr. *Rieser* schon im April erkannt, am 18. Mai 1869 beim Höchster Amtsgericht deponiert wurde[2]). *Perkin* hat die Frage der Priorität auf S. 6 obiger Abhandlung in der Fußnote eingehend besprochen[3]).

Der Patentschutz wurde überraschenderweise in Preußen versagt, so daß dieses für die ganze chemische Industrie hochwichtige Verfahren vogelfrei war, wahrscheinlich zum Segen für alle Beteiligten.

---

[1]) E.P. 1948, 26. VI. 1869. Vgl. auch Ber. 7, 1106 (1874); 9, 281 (1876).

[2]) Vgl. M.L.B. (Hoechst) Festschrift.

[3]) Siehe auch die obenerwähnten beiden Vorträge, in denen eine Fülle der interessantesten technischen und chemischen Details erwähnt werden. Journ. of the Soc. of Arts 27, 527 (1879; May).

W. H. Perkin, *C. Graebe* und *Liebermann* vereinigten sich zur Ausbeutung der Verfahren und es entstand rasch eine Industrie des Alizarins. Die Schwierigkeiten, welche sich der neuen Fabrikation entgegenstellten, waren groß. Obschon im Jahre 1873 in Wien die Firma *Gebrüder Gessert* und *Meister Lucius & Brüning* künstliches Alizarin ausgestellt hatten, welches prämiert wurde, stand es doch für Fachleute noch lange nicht fest, daß das Naturprodukt verdrängt würde. *Kopp*, der bedeutendste Fachmann auf diesem Gebiete, sprach sich wohl sehr anerkennend über die Leistung aus, hielt es aber für unwahrscheinlich, daß Garancine und Krappblumen[1] vollständig verdrängt würden[2].

Dennoch trat das Unerwartete viel rascher ein, als es die größten Optimisten zu hoffen wagten. Die Jahresproduktion schnellte erstaunlich in die Höhe und betrug nach den zugänglichen Daten:

20%iger Teig; Jahresproduktion in Tonnen:

1872	250 t	Preis pro kg	28.— M.	(100%!)
1873	500 t	„ „	25.— M.[3]	140.— M.
1874	650 t	„ „	22.50 M.[3]	—
1888	9600 t	„ „	ca. 1.60 M.	—
1896	15000 t	„ „	1.10 M.	5.50 M.
1900—1914	14000 t	„ „	1.05 M.	4.30 M.

Das stete Fallen der Preise hatte die Bildung verschiedener Preiskonventionen zur Folge, die aber immer wieder durch *Outsiders* gesprengt wurden[4]. Der Wert der gesamten Alizarinproduktion betrug (1914) nur ca. 15 Millionen Mark, eine in Anbetracht der großen Bedeutung des Alizarinrotes erstaunlich kleine Summe. Nicht nur die Konkurrenz der einzelnen Firmen, sondern auch das Auftreten neuer, oft sehr minderwertiger Ersatzprodukte, wie Kongorot, Benzopurpurin, Benzoechtscharlach, p-Nitranilinrot und Naphthol A. S. usw. haben die Preise und die Produktion gedrückt. Dem unbefangenen Beobachter kann es aber nicht fraglich erscheinen, daß einzig Naphthol A. S. (A. N.) siehe S. 120, ein würdiger Konkurrent des Türkischrot ist, der es vielleicht erreicht, sicher nicht übertrifft und in bezug auf den Preis kaum günstiger ist.

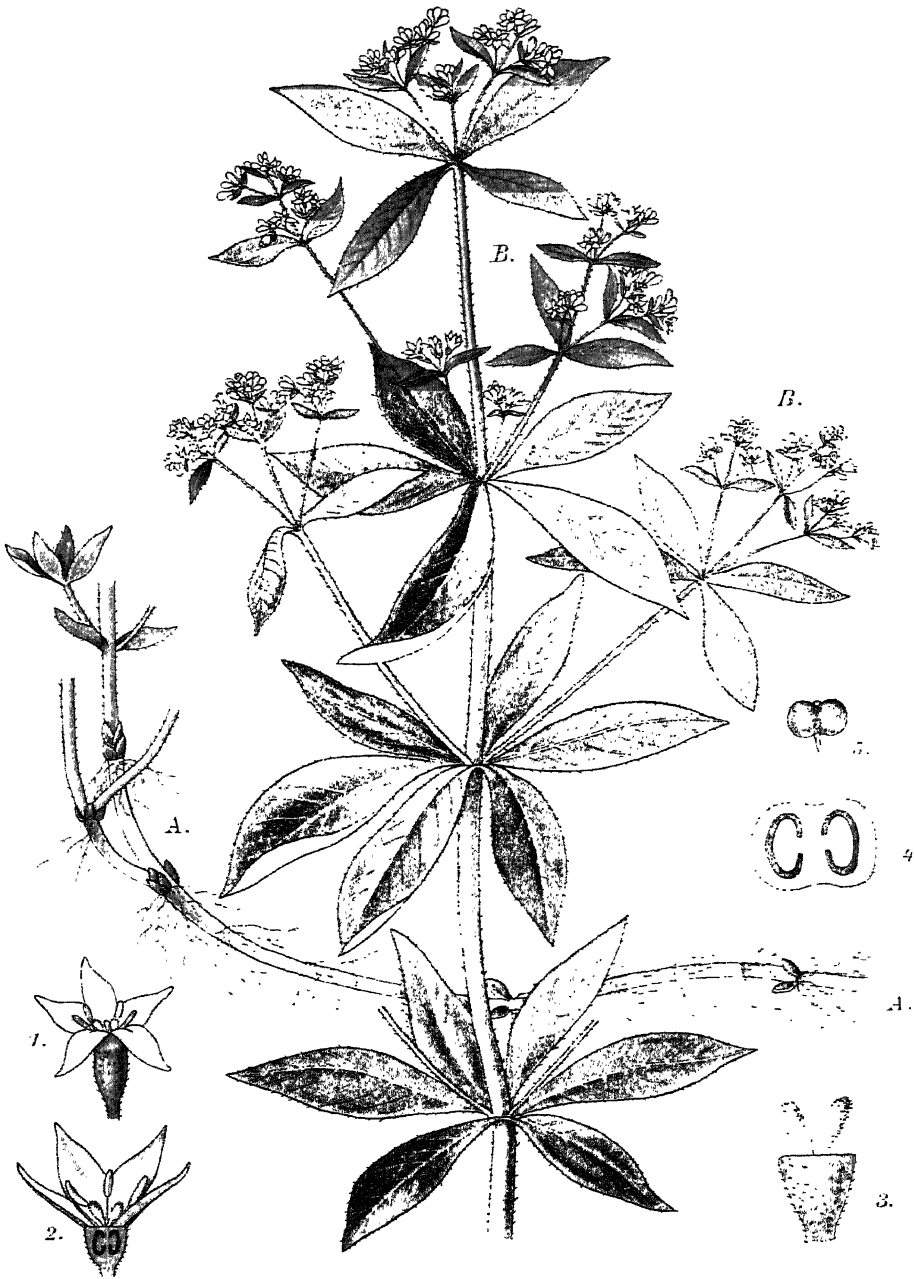
Besondere Verdienste um die Ausarbeitung der Alizarinfabrikation haben, neben den ersten Erfindern, die Chemiker der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* sowie die eingegangene Fabrik *Gebrüder Gessert* in Elberfeld. Dort wurde von *Koch* schon 1873 die rauchende Schwefelsäure zur Sulfuration des Anthrachinons eingeführt, sowie die früher offene Schmelze in die noch heute übliche Druckoxydationsschmelze modifiziert. Die Technologie des Alizarins ist in *Gnehm*: „Die Anthracenfarbstoffe“, sowie in *Ullmanns* Enzyklopädie der technischen Wissenschaften eingehend,

---

[1]) Krappblumen (Fleur de Garance) waren gereinigte Alizarinpräparate (Alaunumlösung): siehe *Meyer*: Die Teerfarbstoffe Bd. I. loc. cit.

[2]) Siehe *Meyer*: Die Teerfarbstoffe Bd. I, 109 (1873) (Braunschweig: *Vieweg*).

[3]) Nach ***Réverdin*** u. ***E. Noelting***: „Le Progrès de l'Industrie chimique.

[4]) *Ullmann*: Enzyklopädie I. 205 (***Pohl***).

Rubia tinctorium L. Färberröte oder Krapp.

1. Blüte. 2. Blüte im Längsschnitt. 3. Stempel. 4. Querschnitt durch den Fruchtknoten. 5. Reife Frucht. A. Wurzelstock. B. Blühende Pflanze.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

wenn auch den tatsächlichen Verhältnissen nicht genau entsprechend, geschildert.

Die Reaktionsgleichungen sind folgende:

CO

CO

$40^0/_0$iges Oleum $120—135^0$

CO SO_3H

CO

$50^0/_0$ Ausbeute

CO OH

CO

CO OH SO_3H

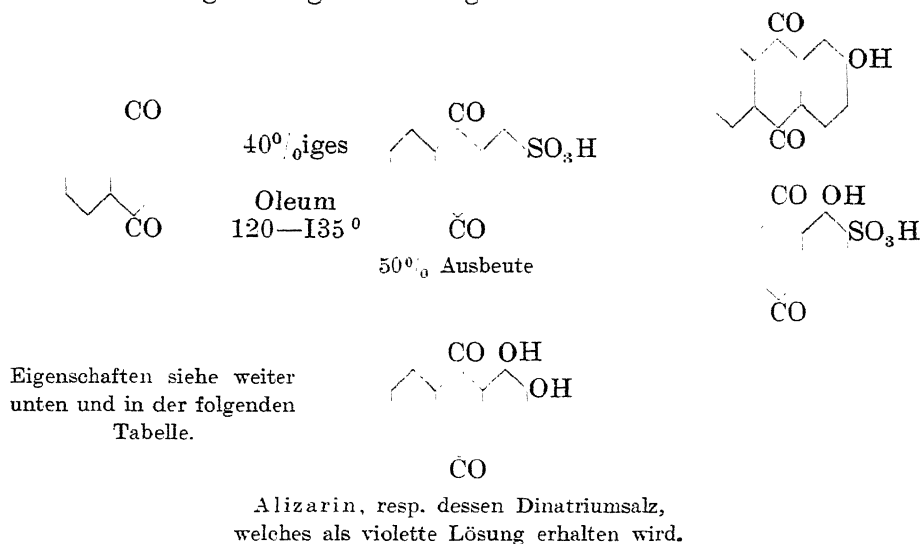
CO

Eigenschaften siehe weiter unten und in der folgenden Tabelle.

CO OH

OH

CO

Alizarin, resp. dessen Dinatriumsalz, welches als violette Lösung erhalten wird.

Die Schmelzoperation wird in großen liegenden schmiedeeisernen Kesseln von beträchtlichen Dimensionen ausgeführt. Sie haben 4000 bis 7000 Liter Inhalt, ein Rührwerk mit wassergekühlten Stopfbüchsen und werden mit einem Ölbade oder auch mit Dampf geheizt. Die Schmelztemperatur ist z. B. 190^0, der Druck ca. 8 Atm. und die Schmelze dauert bis 70 Stunden, wobei Ausbeuten bis zu $90^0/_0$ der Theorie erhalten werden.

Da das wässerige Alkali die Kessel stark angreift, muß besonders darauf geachtet werden, daß ein möglichst phosphorfreies Eisen verwendet werde. Derartige Eisensorten werden von verschiedenen Hütten in vorzüglicher Qualität geliefert, und Kessel, welche aus erstklassigem Material hergestellt werden, können jahrelang ihren Dienst versehen[1]).

Ein technischer Ansatz ist beispielsweise der folgende:

900 kg Natriumsalz der β-Anthrachinonsulfosäure (Silbersalz),
1260 kg NaOH,
190 kg $NaNO_3$[2]).

Das Ganze wird auf ca. 2800 Liter gestellt.

Meist säuert man die fertige Schmelze in der Weise an, daß man sie in ungefähr die nötige Menge Schwefelsäure von $30^0/_0$ einlaufen läßt, darauf fertig ansäuert und dann bei 60^0 filtriert. Das Alizarin wird darauf

[1]) Ungeeignetes Eisen wird in kurzer Zeit zu der Verbindung Fe_3O_9 oxydiert, welches als hexagonale schwarzglänzende Blättchen erscheint, wie sich das Eisen beim Bessemerverfahren oxydiert.

[2]) Natriumchlorat wirkt „reinigend" auf etwas unreines „Silbersalz", greift aber die Kessel an und ist nicht ganz ungefährlich. $NaNO_3$ wird dagegen zu NH_3 reduziert, wirkt also abnorm oxydierend und ist billig. $NaNO_3 + 8H = 2H_2O + HONa + NH_3$!

mit ganz schwach schwefelsaurem Wasser und zum Schlusse mit Kondenswasser ausgewaschen, um die Bildung von Kalksalz des Alizarins zu verhüten. Die Ausbeute beträgt 89% der Theorie.

Die Schmelze des Flavopurpurins dauert länger, ca. 90 Stunden bei 200° bei einer Ausbeute von 84%, beim Anthrapurpurin werden bei 180° und 90 Stunden ca. 78% der Theorie erhalten. Das alkalische Filtrat ist weinrot.

Bei der Verwendung von reinem Silbersalz resp. reinem 2.6- und 2.7-anthrachinondisulfosaurem Natron sind die erhaltenen Oxyderivate des Anthrachinons ebenfalls chemisch rein. (Das 2.6-disulfosaure Salz ist bedeutend schwerer löslich als das 2.7-Salz, welches zudem deutlich gelb gefärbt ist. Die Trennung der beiden isomeren Disulfosäuren ist leicht.) Sehr wichtig ist es, unter allen Umständen ein ganz reines Anthrachinon zu verwenden, weil besonders Methylanthrachinon trübe Oxyderivate gibt[1]).

Man hat sich bemüht, die Fabrikation des Alizarins möglichst billig zu gestalten, und eine Reihe von Verfahren sind bekannt geworden. Es ist z. B. möglich, mit der theoretischen Menge an Natronlauge auszukommen, wenn man die Schmelze nicht mit Schwefelsäure neutralisiert, sondern mit Kalkmilch das unlösliche Kalksalz des Alizarins ausfällt. Es scheint, daß die *Badische Anilin- und Sodafabrik* nach einem derartigen Verfahren gearbeitet hat, näheres ist mir nicht bekannt. Dagegen sind zwei interessante Verfahren bekannt und z. T. im großen versucht worden, welche neben mir unbekannten Geheimverfahren vielleicht einen Fortschritt bedingen. Das erste ist die Oxydation des Anthrachinons direkt mit Umgehung der Sulfosäure mit Ätznatron unter Verwendung eines Oxydationsmittels[2]) und jenes, bei dem ein Oxydations- und Reduktionsmittel gleichzeitig angewendet werden[3]). Die Patente der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*, sowie jene von *Bayer* deuten diese Möglichkeiten an, ohne daß es heute schon möglich wäre, zu entscheiden, ob sich diese Verfahren im Betriebe bewähren, weil die Mengen an Ätznatron, die vorgeschlagen werden, so groß sind, daß diese interessanten Verfahren in dieser Form mit dem vorhin beschriebenen schwerlich konkurrieren können.

Dagegen verdient der Vorschlag von *Illjinsky*[4]) ernsteste Beachtung, da er sich im Großen durchaus bewährt hat. *Illjinsky* sulfuriert etwas energischer, so daß etwas mehr Disulfosäure gebildet wird. Die gesamte Sulfurationsmasse wird nach dem Aussalzen (mit Kochsalz) in Alizarin, Flavopurpurin und Anthrapurpurin verwandelt, neben wenig unverändertem 2.6-Dioxyanthrachinon. (Tabelle S. 560).

Die Trennung des erhaltenen Gemisches erfolgt dann mittels der Kalksalze (Ba; Sr; Mg nach Zusatzpatenten), wobei das Alizarin unlöslich zurückbleibt[5]).

Die nicht färbenden Mono-(α; β) und Dioxy- (2.6; 2.7 usw.)-Anthrachinone können von dem Flavopurpurin 1.2.6 und Anthrapurpurin 1.2.7 leicht getrennt werden, und die beiden Trioxyanthrachinone lassen sich ebenfalls verhältnismäßig sehr leicht rein gewinnen. Dadurch sind diese Verbindungen in den Kreis der interessanten Anthrachinonderivate

[1]) Der Grund dieser auffallenden Tatsache ist darin zu suchen, daß sich das Methylanthrachinon überhaupt nicht sulfuriert, sondern unter Bildung unbeständiger Sulfosäuren oxydiert wird. (Siehe Dissertation *Locher*, Zürich, 1925 E. T. H.)

[2]) D.R.P. 186526 (By.) VIII. 237.

[3]) D.R.P. 241806, 245987, 249368, 251236 (By.) X. 594ff., XI. 586ff.; D.R.P. 287270 (*B. A. S. F.*) XII. 431. Oxydation von „Silbersalz mit alkoholischem Kali und Luft". Die Ausbeuten sind ungenügend!

[4]) ***Wedekind-Illjinsky***: D.R.P. 137948 VI. 1309. Ferner siehe D.R.P. 292247. ***Griesheim-Elektron***, Alizarin aus Meso-Dinitroanthracen (aus Anthracen und NO_2 unter Zusatz von $Na_2SO_3+Ca(OH)_2$). (***Singer***).

[5]) D.R.P. 140127, 140128; 140129 (Wed.) VI. 1309 u. ff.; vgl. D.R.P. 194955 (Wed.) IX. 692.

getreten, und der Name *Illjinsky* kann ohne weiteres mit jenen von *R. Bohn* und *R. E. Schmidt* genannt werden. Durch diese elegante Methode erhält man ebenfalls vollkommen reines Alizarin (Blaustich) neben den auf diese Weise ebenfalls ganz rein zu erhaltenden Trioxyanthrachinonen 1.2.6 und 1.2.7. Die ganze Operation wird dadurch einfacher, technischer, und ist meines Erachtens der wichtigste Fortschritt auf dem Gebiete des Alizarinrot. Die Angaben des D.R.P. 137948 (1906) (*R. Wedekind* in Uerdingen) lassen die weittragende Bedeutung dieser Erfindung nicht ohne weiteres hervortreten, Tatsache ist aber, daß dadurch *R. Wedekind* in der Lage war, sogar gegen die *B. A. S. F.* mit tiefen Preisen vorzugehen und in die Alizarinkonvention [1]) einzutreten.

Alizarin ist als solches sehr schwach gefärbt, es wird als gelber bis gelbbrauner Teig [2]) in den Handel gebracht. In Wasser ist es sehr schwer löslich (0,03 Teile in 100 Teilen siedenden Wassers), und es ist wichtig, daß es fein verteilt zur Anwendung komme. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Alizarinschmelze kochend aussäuert, oder auch, indem man das Produkt vor dem Färben erst in Soda, Borax oder Natronlauge auflöst und darauf wieder im Färbebade ausfällt. Die zweite Methode wurde besonders in Rußland ausgeübt, wo ein hoher Gewichtszoll den Import von wässeriger Paste verbot. Für warme Länder wurde eine Mischung von Alizarinteig und Stärke hergestellt, die bei niedriger Temperatur getrocknet, beim Aufkochen mit Wasser eine färbende Suspension ergab. (Alizarin in Stücken; 20—40%ig von Höchst [3]).)

Die Metallacke des Alizarins sind sehr stark gefärbt:

Al-Lack	rot
Eisen ^{III}-Lack	violett
Cr ^{III}-Lack	schokoladebraun.

Die Lösung in Ätzalkalien ist violett, das Kalksalz ist praktisch unlöslich, auch in NaOH, dagegen löslich in Calciumsaccharat. Färbemethode von *Kornfeld*. D.R.P. 120464. VI. 438 [1900].

Das eigentliche Alizarin- oder Türkischrot enthält außer Alizarin und Aluminiumoxyd noch Kalk [$Ca(OH)_2$], Zinn [SnO] und Ölsäureverbindungen. Die Lehrbücher und besonders die Färbevorschriften der Alizarinfabriken geben die Vorschriften zur Darstellung der verschiedenen Arten des Türkischrot. Hier sei nur bemerkt, daß das künstliche Alizarin, vorausgesetzt, daß es wie das „Alt-Rot" gefärbt wird, genau so echt wie der Krapp ist [4]). Es ist praktisch unverwüstlich.

Alizarin dient fast ausschließlich zur Erzeugung des klassischen Türkischrot auf Baumwolle; für die Druckerei ist es etwas zu schwer löslich, weshalb man es entweder „reserviert" oder mittels Ätznatron oder Chlorat ätzt.

[1]) Firmen der Konvention siehe *Ullmann* unter Alizarin.

[2]) Dicke Teige enthalten freie Säure (*Gnehm*, S. 31).

[3]) D.R.P. 81230 (M.) IV. 334; vgl. D.R.P. 200682 (Erban) IX. 841; D.R.P. 38454 (By.) I. 309.

[4]) Siehe auch *Felsen*: Das Alizarin und seine Konkurrenten.

Das Alizarin kommt unter so vielen Bezeichnungen in den Handel, daß nur wenige hier erwähnt werden können:

Alizarin V I (B.),
" i e (By.),
" Nr. 1 (M.),
" Blaustich I. Ia. (R. W. u. Co.),
" P (Brit. Aliz. Co.)
usw.

Es ist im Verbrauch sehr vorteilhaft, weil eine intensive Türkischrotnuance, wie sie meist für den Orient verlangt wird, nur 1,2 % des Gewichtes vom Färbematerial an reinem Alizarin erfordert. Kein anderer künstlicher Farbstoff übertrifft in dieser Beziehung das Alizarin, wenige erreichen es. (Über die quantitative Bestimmung auf der Faser siehe *Knecht-Hibbert*. Titration mit $TiCl_3$, wobei genau 4 Wasserstoffatome verbraucht werden. S. 112, 115, 120.)

Sulfo-, Nitro- und Chloralizarine.

Durch Sulfuration des Alizarins erhält man seine Sulfosäuren, wobei man kein zu starkes Oleum verwenden darf, da sonst Oxydation eintritt (*Bohn-Schmidt*sche Reaktion siehe S. 538).

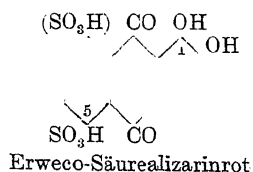
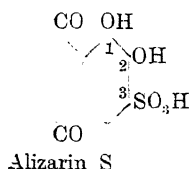
Es werden zwei verschiedene Sulfosäuren erhalten, je nachdem man ohne oder mit Quecksilbersalzen sulfuriert.

Seit langem bekannt ist die 3-Alizarinsulfosäure, das Alizarin S [1]), welches auf Wolle rote und bordeaux Töne mit Aluminium- resp. Chromisalzen gibt. Die Färbungen erreichen lange nicht die Schönheit des vollentwickelten Türkischrot, sind aber sehr licht- und auch gut walkecht und egalisieren ausgezeichnet. Sulfuriert man Alizarin in Gegenwart von Quecksilbersalzen, dann entsteht ein Gemisch von 3.5- und 3.8-Alizarindisulfosäure, welche keinen technischen Vorteil gegenüber Alizarin S bietet. Dagegen gelingt es leicht, durch Verdünnen der Sulfurationsmasse auf einen Prozentgehalt von 80 % H_2SO_4 und Aufkochen die β-ständige Sulfogruppe abzuspalten und so ein Gemisch von 5- und 8-Alizarinsulfosäure zu erhalten, welche auf Beizen lebhaftere Färbungen als Alizarin S erzeugen. Sie sind von *Illjinsky* erfunden und werden als Erweco-Säure-Alizarin verwendet [2]).

Die gewöhnliche, aber energische Sulfuration des Alizarins führt ebenfalls zu Disulfosäuren, es entsteht ein Gemisch zweier Isomeren, der 1.2.3.6- und 1.2.3.7-Säure. Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure wird auch hier die Sulfogruppe in 3-Stellung abgespalten und es resultieren die 6- und 7-Alizarinmonosulfosäuren. Diese letzteren können auch dargestellt werden durch Kalischmelze der 2.6- und 2.7-Anthrachinondisulfosäure unter bestimmten Bedingungen. Sie haben kein technisches Interesse.

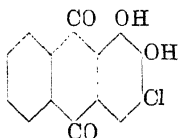
Siehe auch die Zusammenstellung über die Beweglichkeit der Substituenten.

CO OH
1 OH
2
3 SO_3H
CO
Alizarin S

(SO_3H) CO OH
1 OH
5
SO_3H CO
Erweco-Säurealizarinrot

[1]) D.R.P. 3565 (*Przibram*) I. 310; D.R.P. 15616 (*Prud'Homme*) I. 311; vgl. Ann. **160**, 144; Ber. **12**, 571 (1879) sowie D.R.P. 56951 und 56952 (By.) und (M.) III. 269.

[2]) D.R.P. 210863 (*E. Wedekind-Illjinsky*) IX. 688 (1903); D.R.P. 205965 (Wed.) IX. 687 (Katalytische Monosulfuration).

Durch Behandeln des Säurealizarinrot mit Chlor oder Brom, in konz. H_2SO_4 oder schwachem Oleum, oder auch durch Kochen in salzsaurer Lösung und Eintropfen von Natriumchlorat findet keine Zerstörung des Farbstoffes, sondern glatte Substitution statt. Man erhält auf diese Weise Chlor-(Brom-) Alizarine verschiedener Zusammensetzung; z. B.

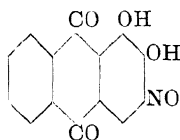
CO OH
OH
Cl
CO

3-Bromalizarin Smp. 245⁰ — 3-Chloralizarin Smp. 265—267⁰ [1]

Chloralizarine färben etwas feuriger, aber kaum echter als „Alizarinblaustich" und werden selten verwendet.

Eine gewisse Bedeutung hat das 3-Nitroalizarin oder Alizarinorange, erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure, auch salpetriger Säure[2]) auf Alizarin. Oft nitriert man das Alizarin in Toluol-Suspension mit 60⁰/₀iger Salpetersäure oder den Borsäureester.

Das Alizarinorange färbt (nach den gleichen Methoden wie Alizarin) ein lebhaftes sehr echtes Orange und wird für Baumwollfärbung und im Kattundruck manchmal verwendet. Es findet hauptsächlich Verwendung (wenn auch heute in sehr beschränktem Maße) zur Darstellung des Alizarinblau (s. S. 553).

4-Nitroalizarin (α-Nitroalizarin) wird erhalten, wenn man Alizarin in Oleum (also unter vollständigem Ausschluß von Wasser) sulfuriert oder wenn man das Diacetyl (Dibenzoyl, Arsensäureester, aber nicht Borsäureester) nitriert. Es färbt gleich wie das 3-Nitroalizarin und diente zur Darstellung des 4-Amidoalizarin (Alizarin Granat) und zur Gewinnung des Alizaringrün von Höchst [3]).

CO OH
OH
NO
CO

orange Nadeln [4])
Smp. 244⁰
in Alkali violettrot

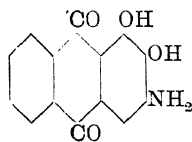
Alizarinorange A (D.), (M.), (OR.) (OG.), (N.) usw.

$\lambda = 578{,}5$; **534,0** 495,5 in KOH.

λ in andern Lösungsmitteln undeutlich.

Al-Lack: orangegelb; licht- und seifenecht.
Fe-Lack: violettrot.
Chrom-Lack: braunrot.

Diacetat: Smp. 218⁰.

CO OH
OH
NH_2
CO

rote Nadeln [4])
Smp. 300⁰
in KOH blau

Alizarinmarron, aus A-orange mit $(NH_4)_2S$.

Al-Lack: bordeaux.
Cr-Lack: tiefbraun; mäßig echt.

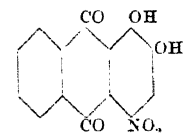
Diacetylprodukt: Smp. 271⁰.

[1]) D.R.P. 77179 (M.) IV. 330 und D.R.P. 189937 (Wed.) IX. 685.

[2]) *Rosenstiel*: Comptes rendus 82, 1455 und *Strobel*: a. a. O.; *Schultz* und *Roemer*: B. Ber. **12**, 584 (1879). Nitrierung des Borsäureesters. D.R.P. 74562 (By.) III. 236. Über Dichloralizarin vgl. D.R.P. 78642 (M.) IV. 331.

[3]) Siehe über die Darstellung des Nitroalizarins *Gnehm*, S. 35—39. D.R.P. 74598 (By.) III. 264 u. unten. Sulfosäure davon D.R.P. 50164 (By.) II. 118.

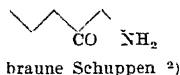
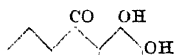
[4]) *E. Schunk* und *Roemer*: Ber. **12**, 588 (1879); Ber. **18**, 1666 (1885).

CO OH / OH / CO NO_2

braungelbe Nadeln aus Eisessig Smp. 289° [1])

4-Nitroalizarin; nicht im Handel. Zwischenprodukt des Alizaringrün.

Tonerdelack:	ziegelrot.
Chromlack:	braun.
In NaOH:	blaurot.

CO OH / OH / CO NH_2

braune Schuppen [2])

Alizaringranat („Cardinal") aus 4-Nitroalizarin mit $(NH_4)_2S$.

Al-Lack:	violett.
Fe III-Lack:	stahlblau.
In KOH:	blaue Lösung.

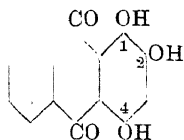
Diacetylprodukt: Smp. 245°.

Purpurin (1.2.4): Flavopurpurin (1.2.6): Anthrapurpurin (1.2.7); Anthragallol (1.2.3).

Purpurin oder 1.2.4-Trioxyanthrachinon:

CO OH / 1 / 2 OH / 4 / CO OH

In konz. H_2SO_4 $\lambda = 559{,}9;\ 520{,}4;\ 489{,}2;$

in konz. H_2SO_4 + Borsäure. rot $\lambda = 558{,}5;\ 512{,}0;\ 478{,}9.$

orangegelbe Nadeln; Smp. 256°.

Lösung in NaOH. fuchsinrot. $\lambda = 521{,}5;\ 485{,}7;\ 455{,}5.$

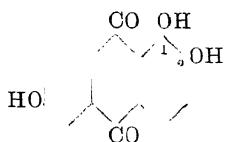
Das Purpurin ist seit 1828 durch *Colin* und *Robiquet* [3]) bekannt und später von *Runge* [4]) und *Debus* [5]) genauer beschrieben worden. *Strecker* [6]) stellte die Zusammensetzung fest. Es findet sich im Krapp in der Form eines sehr unbeständigen Glucosides; dieses wird durch schweflige Säure und Mineralsäure schon bei 50—60° in Zucker und Purpurin gespalten [7]). Auf dieser Beobachtung beruht das eine Zeitlang technisch ausgeführte *Kopp*sche Verfahren. Purpurin löst sich im Gegensatz zu Alizarin in heißer Alaunlösung leicht auf und wird aus der Ätznatronlösung durch CO_2 nicht gefällt, während Alizarin ausgeschieden wird [8]).

Künstlich ist das Purpurin zuerst von *De Lalande* [9]) erhalten worden.

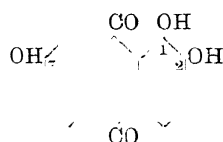
Man erhält Purpurin leicht durch gelinde Oxydation von reinem Alizarin in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Arsensäure oder Braunstein (Mn_3O_4, MnO_2), später auch konz. HNO_3 [10]) oder $NaNO_2$. Purpurin gibt mit Tonerde ein feuriges Rot, das aber weniger echt ist als Alizarin oder die andern Trioxyanthrachinone. Sein Chromlack fand in der Baumwolldruckerei Verwendung, heute ist der Verbrauch gering, dagegen kann man daraus leicht Leukochinizarin gewinnen (s. S. 503 unter Chinizarin). Bedeutend ist dagegen sein Arylamidoprodukt, das Alizarinblauschwarz, erhalten aus Purpurin beim Kochen mit Anilin und Borsäure. Es färbt auf Chromsud egale, lichtechte Blaugrau und ist einer der wichtigsten Wollfarbstoffe. (Sulfosäure!) S. S. 509.

[1]) *Brasch*: Ber. 24, 1611 (1891); *Schultz*: Ber. 35, 906 (1902).
[2]) *E. Schunk* und *Roemer*: Ber. 12, 588 (1879): Ber. 18, 1066 (1885).
[3]) Bull. Mulhouse 1. 146 (1826).
[4]) *Runge*: Verhandl. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbefleißes in Preußen 1833.
[5]) *Debus*: Ann. 56, 351.
[6]) Ann. 75, 20.
[7]) *Kopp*: Bull. soc. Chimie (2) 2, 231.
[8]) Literatur bei *Rupe* I. 213.
[9]) Jahresberichte (1874), 486. *Rupe*: Chem.-Ztg. 79, 669. Frz.P. 104146.
[10]) Ber. 7. 1545 (1874). C. r. 79 (69). Ber. 9, 644 (1876).

Wichtiger und in den letzten Jahren stärker verwendet sind die Oxyalizarine, welche ein Hydroxyl in 6- bzw. 7-Stellung haben. Man nennt sie:

CO OH / OH / HO / CO

Flavopurpurin [1]

Smp. 360°; $\lambda = 594{,}8$; **551,0**; 512,8 in KOH
orange Nadeln; in konz. H_2SO_4 blaurot;
$\lambda = 531{,}3$; **490,2**; 457,8,
in konz. H_2SO_4 + Borsäure
$\lambda = 534{,}8$; **492,3**; 456,6 (?); in NaOH violett

CO OH / OH / OH / CO

Anthrapurpurin

Smp. 369°; $\lambda = 607$; **562,5**; 525,0 in KOH
goldgelbe Nadeln
in konz. H_2SO_4 blaurot, $\lambda = 547{,}2$; 509,2,
in konz. H_2SO_4 + Borsäure olive
$\lambda = 512{,}1$; 478; in NaOH blauviolett

Flavo- und Anthrapurpurin (siehe auch bei Alizarin) entstehen aus der 2.6- und 2.7-Anthrachinondisulfosäure. Die Schmelzoperation muß etwas energischer ausgeführt werden, liefert aber als Endprodukt reines Flavo- resp. Anthrapurpurin. Die früher von *E. R. Schmidt* [2]) vertretene Meinung, daß 2.6-Dioxyanthrachinon (Anthraflavinsäure) sich nicht in Flavopurpurin umwandle, hat sich als unrichtig erwiesen. Das 2.7-Dioxyanthrachinon (Iso-Anthraflavinsäure) geht leichter in Anthrapurpurin über.

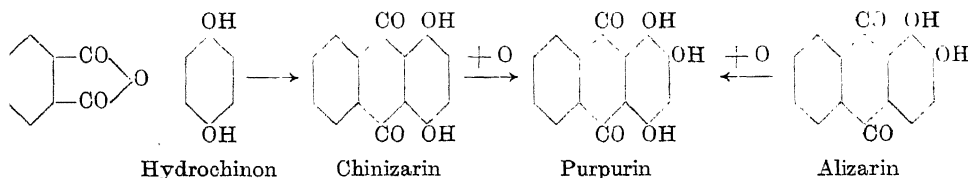
Die Überführung des 2.6-Dioxyanthrachinons in Flavopurpurin erfolgt in Natronlauge von 30—90% bei 200—230° in 3—4 Tagen unter Zusatz von Salpeter ($NaNO_3$). Wesentlich ist daß ein großer Laugenüberschuß verwendet werde, der aber nicht so groß zu sein braucht, wie aus den beiden unten angeführten Patenten hervorgeht, da in einem Zusatzpatent zu dem D.R.P. 205097 [3]) weniger und auch verdünnteres Alkali vorgeschlagen wird.

Flavopurpurin liefert (wie aus dem Namen hervorgeht) gelbstichigere Rot als Alizarin, welche besonders im Druck wegen der besseren Löslichkeit des Farbstoffes Verwendung finden. Aber auch in der Färberei wird es, seit es billiger geworden ist, mehr verwendet. Es erfordert geringeres Dämpfen und entwickelt sich rascher als Alizarin. Anthrapurpurin steht in der Nuance zwischen Alizarin und Flavopurpurin; es ist sehr echt, dagegen sind die „Rosa" und „Violett" lange nicht so rein (schön) wie die klassischen Alizarinrosa und Violett.

Die Darstellung des Purpurins aus Alizarin sowohl als auch aus Chinizarin beweist indirekt die Konstitution des Alizarins [4]).

Chinizarin wird aus Phthalsäure und Hydrochinon erhalten; hat also die 1.4-Konstitution. Bei der Oxydation geht es in Purpurin über, das ebenfalls aus Alizarin erhalten wird. Daraus folgt, daß Alizarin und das Purpurin nur die angegebene Konstitution haben können.

—CO / O / —CO ; OH / OH → CO OH / CO OH + O → CO OH / OH / CO OH ← + O CO OH / OH / CO

Hydrochinon — Chinizarin — Purpurin — Alizarin

[1]) *Schunk* und *Roemer*: Ber. 9, 679 (1876); **10**, 1823 (1877); **13**, 42 (1880).

[2]) D.R.P. 194955 (*E. Wedekind*) IX. 692 (1906); D.R.P. 205097 (By.) IX. 692 3 (1907). *R. E. Schmidt*: Z. f. pr. Ch. (2) **43**, 236.

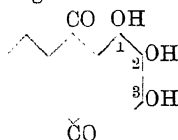
[3]) D.R.P. 223103 (By.) IX. 1196.

[4]) *Grandmougin*. S. 264, 265 (Leipzig 1913).

Anthracenbraun F.F. (W.; W.G.).

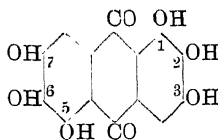
(F. F. = für Färberei)

Trioxyanthrachinon 1.2.3. Anthragallol

CO OH
1 OH
2
3 OH
CO

λ siehe Tabelle

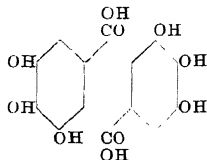
Smp. 310°; orange Nadeln
Lösung in NaOH grün

1.2.3-Trioxyanthrachinon entsteht durch Kondensation von Gallussäure mit einem Überschuß von Benzoesäure in Schwefelsäuremonohydrat bei 120—135°[1]. Es wurde schon 1877 von *C. Seuberlich*[2] aufgefunden und 1886 von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* (*Bohn*) als Chrombeizenfarbstoff in den Handel gebracht[3]. Es färbt auf Cr_2O_3-Beize ein volles blumiges Braun mit rotgelbem Überschein und ist neben dem Meta-Chrombraun der wichtigste echte braune Wollfarbstoff. Seine Färbungen sind fast unverwüstlich. Das technische Produkt enthält immer etwas Rufigallussäure:

CO OH
OH 7 1 OH
2
OH 6 5 3 OH
OH CO

λ siehe Tabelle

Rufigallussäure; Smp. 250°
gelbrote Nadeln, in NaOH violett

1.2.3-5.6.7-Hexaoxyanthrachinon, entstanden durch Kondensation zweier Gallussäureradikale[4]:

OH
CO OH
OH OH
OH OH
OH CO
OH

Rufigallussäure hat geringe Bedeutung. Sie wird technisch in der Weise erhalten, daß man eine eiskalte alkalisch-alkoholische Gallussäurelösung in dünner Schicht (rotierende Trommel) mit Luft behandelt.

Substitutionsprodukte der Trioxyanthrachinone.

Aus Purpurin, Flavopurpurin und Anthrapurpurin lassen sich wie beim Alizarin Sulfosäuren, Chlor-, Nitro- und Amidoderivate erzeugen. Die Sulfosäuren kommen z. T. in den Handel und haben die gleich guten Eigenschaften wie Alizarin S. Sie spalten durch Halogenbehandlung unter gewissen Bedingungen die Sulfogruppe ab und gehen in Halogen-Trioxyanthrachinone über, die merkwürdigerweise gegen Seife und Chlor nicht beständiger sind als die ursprünglichen Derivate[5].

α-Nitroflavopurpurin gibt einen scharlachroten, α-Nitroanthrapurpurin[6] einen blauroten Tonerdelack, der ohne technische Bedeutung ist. Aus dem Amidoflavopurpurin und Anthrapurpurin stellte man Oxyalizarinblau dar, die kaum mehr im Handel anzutreffen sind[7]. β-Nitroflavopurpurin ist das früher verwendete Alizarinorange G (M.)[8].

[1]) *Fierz*: Farbenchemie, S. 215ff. [2]) Ber. **10**, 38 (1877).

[3]) Der Aluminium- und Eisenlack ist ohne technisches Interesse.

[4]) Ann. **19**, 204 (1826); **163**, 218. Ber. **8**, 93 (1875); **3**, 438 (1870).

[5]) D.R.P. 189937 (*E. Wedekind*) IX. 685 (1903) und D.R.P. 175663 (Wed.) VIII. 272.

[6]) Siehe Alizarincyaninschwarz G, S. 545; ferner D.R.P. 74562 (By.) III. 266; D.R.P. 74598 (By.) III. 264; D.R.P. 70515 (H.) III. 262.

[7]) *S. Gnehm*: S. 36—38. [8]) Ibidem: S. 38.

Marken [1]:

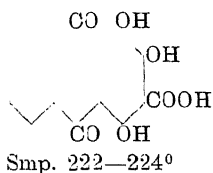
Alizarin G	(B.)		Flavopurpurin
„ V G	(By.)		
„ S. D. G.	(M.)		
Alizarin S X	(B.)		Anthrapurpurin
„ R T	(By.)		
„ R X	(M.)		

Trioxyanthrachinonsulfosäuren und andere Farbstoffe siehe *Schultz*: Farbstofftabellen.

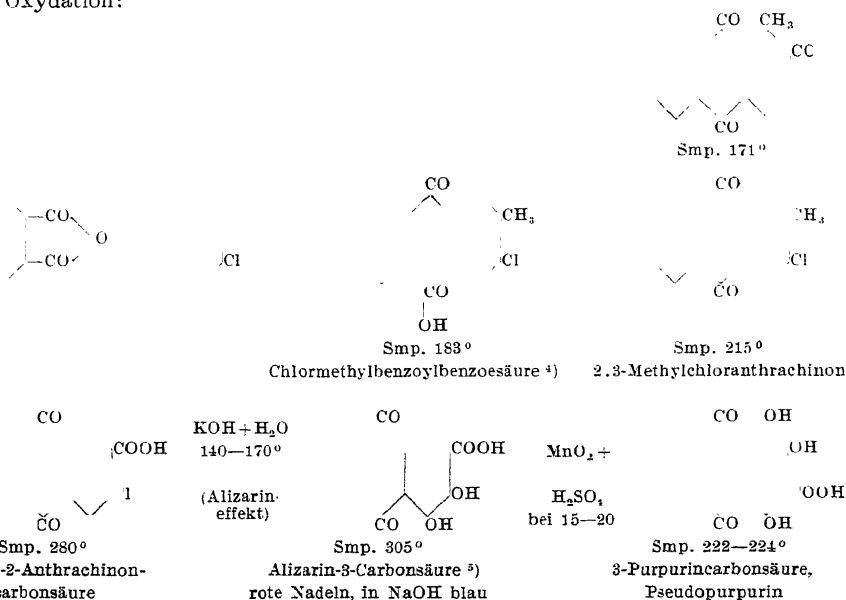
3 - Purpurincarbonsäure [2]).

Pseudopurpurin:

CO OH
OH
COOH
CO OH

Smp. 222—224°

rote glänzende Blättchen, in NaOH gelbstichig rot

Das Pseudopurpurin findet sich in kleiner Menge im Krapp und wurde seit langer Zeit durch sorgfältige Extraktion daraus erhalten. Sein Aluminiumlack zeichnet sich durch außerordentliche Lebhaftigkeit und Licht- und Ölechtheit aus, weshalb er als Künstlerfarbe (neben Zinnober) hochgeschätzt wird. Die Farbe entspricht im Ton dem Eosin.

Man erhält das Pseudopurpurin nach den Beobachtungen der Farbwerke vorm. *Friedrich Bayer* aus 2-Chlor-3-Anthrachinoncarbonsäure [3]) durch Alkalischmelze und darauffolgende Oxydation:

Vgl. D.R.P. 250742 (B.) XI. 594.

[1]) *S. Ullmann*: I, 194.

[2]) Siehe *Rupe*: I, 217. *Rupe* macht noch die alte, unrichtige Angabe, daß Pseudopurpurin eine α-Carbonsäure sei. Siehe auch die nachstehenden Patente von (By.) und (*Perkin*) Soc. 65, 848.

[3]) D.R.P. 260765 (By.) XI. 591 (1911).

[4]) *Heller*: Ber. 41, 3638 (1908). D.R.P. 205218 (*Ciba*) IX. 809.

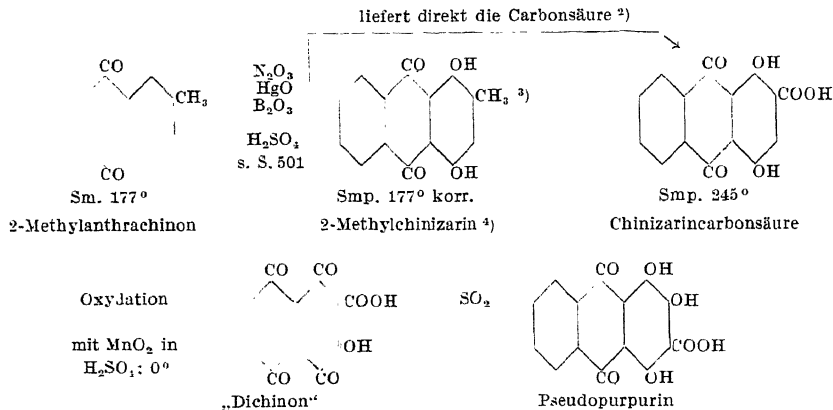
[5]) *Perkin*: Soc. 65, 847.

Eine andere Art der Gewinnung geht vom 2-Methylchinizarin aus, erhalten aus 2-Methylanthrachinon [1]:

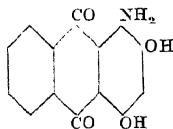
liefert direkt die Carbonsäure [2])

CO / CH3 / CO — N_2O_3, HgO, B_2O_3, H_2SO_4 s. S. 501 → CO OH / CH_3 [3]) / CO OH → CO OH / COOH / CO OH

Sm. 177° 2-Methylanthrachinon — Smp. 177° korr. 2-Methylchinizarin [4]) — Smp. 245° Chinizarincarbonsäure

Oxydation mit MnO_2 in H_2SO_4: 0° → CO CO / COOH / OH / CO CO „Dichinon" — SO_2 → CO OH / OH / COOH / CO OH Pseudopurpurin

Beim Erhitzen spaltet sich aus dem ψ-Purpurin CO_2 ab unter Bildung von Purpurin; es ist als Textilfarbstoff vollkommen wertlos.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das Purpurin beim Eindampfen mit Ammoniak bei 70° das sogenannte „Purpurinamid" von *Schützenberger* [5]) ergibt.

CO NH_2 / OH / CO OH

Das Produkt hat geringe technische Bedeutung, dagegen spielt die analoge Reaktion bei den hochoxydierten Anthrachinonderivaten eine Rolle (siehe Alizarincyanine G, GG [6]).

Polyoxyanthrachinone.

Die Reaktion von René Bohn und Robert Emanuel Schmidt.

(*Bohn-Schmidt*sche Reaktion.)

Man kann, wie schon auf S. 485 erwähnt, nur zwei Sulfogruppen leicht in das Anthrachinonmolekül einführen, und die stärkere Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) bewirkt eine weitgehende Veränderung des Anthrachinons. Das SO_3 wirkt oxydierend und wird dabei in SO_2 verwandelt. Die entstandenen OH-Gruppen bilden mit dem überschüssigen Anhydrid „Äther-Schwefelsäuren" oder innere Sulfone:

$O—SO_3H$ $O—SO_2$ | | —O

[1]) D.R.P. 272301 (By.) XI. 592 (1913). [2]) D.R.P. 84505 (By.) IV. 300.

[3]) D.R.P. 273341 (By.) XII. 436. *Ullmann*: Ber. 52, 511, 2211 (1919).

[4]) Methylchinizarin läßt sich darstellen nach *Nietzki*: Ber. 10, 2011 (1877) aus Methylhydrochinon und Phthalsäureanhydrid oder nach *Ullmann*: Ber. 52, 2111 (1919) aus 1-Oxy-2-Methyl-4-Chloranthrachinon.

[5]) *Schützenberger*: II, 126. Bull. soc. chim. P. (2) IV. 15. Ann. 130, 337; 183, 211.

[6]) S. D.R.P. 427969 [1924], ausgegeben 1. IV. [1926], grünblaue Beizenfarbstoffe aus Purpurinamid und Oxycarbonsäuren (*R. E. Schmidt.*)

Setzt man Borsäure zu dem Reaktionsgemisch, dann entstehen Borsäureester:

O—BO

Wichtig ist die Beobachtung, daß Oleum nur dann auf Anthrachinon oder Oxyanthrachinon einwirkt, wenn Katalysatoren anwesend sind. *Schmidt* fand, daß vollkommen reine Schwefelsäure überhaupt keinen Einfluß hat, daß aber die immer vorhandenen oft minimalen Spuren von Selen der technischen Säuren genügen, eine, wenn auch oft nur langsame, Oxydation einzuleiten. Setzt man „größere" Mengen von Selen oder Quecksilber zu (Milligramme genügen!), dann wird die Reaktion in gewissen Fällen stürmisch.

Ähnliche Oxydationserscheinungen wie SO_3 ergeben aber auch Mangandioxyd (Braunstein), Mangani-Manganooxyd (Mn_3O_4; Abfallprodukt der Saccharinfabrikation = „Manganschlamm"), Arsensäure (H_3AsO_4) u. a. m., wenn sie in rauchender Schwefelsäure oder auch konzentrierter Schwefelsäure auf Anthrachinon und seine Substitutionsprodukte einwirken.

Diese Reaktion wurde gleichzeitig und vollkommen unabhängig von *R. Bohn* und *R. E. Schmidt* aufgefunden und eingehend studiert. Das erste Mal wurde sie bei der Darstellung des Alizarinindigoblau (s. S. 556) beobachtet (*Bohn*) und von *Schmidt* unabhängig davon auch auf das Alizarin übertragen, welches in Alizarinbordeaux (s. d.) übergeht.

Wir wissen heute folgendes:

1. Die Oxydation von Anthrachinon und seinen Derivaten mittels SO_3 verläuft niemals quantitativ in einer bestimmten Richtung, sie kann aber durch genaue Innehaltung der Bedingungen, wie Konzentration des Oleums, Temperatur, Anwesenheit von Katalysatoren (Se, Hg, Br) und Veresterungsmitteln (H_3BO_3; H_3AsO_4) fast einheitlich dirigiert werden.

Es gelingt durch Zusatz von Borsäure und Wahl der „richtigen" SO_3-Konzentration, sowie aller andern Faktoren stufenweise sozusagen ein Hydroxyl nach dem andern in das Anthrachinon einzuführen.

2. Nicht alle Anthrachinonabkömmlinge zeigen die gleich große Neigung, OH aufzunehmen, es bestehen weitgehende Unterschiede. In gewissen Fällen dauert die Reaktion wenige Augenblicke, in andern Fällen viele Tage.

3. Durch Einführung vieler Hydroxylgruppen verschiebt sich die Nuance von rot nach blau. Die hochoxydierten Anthrachinone sind aber keine Baumwollfarbstoffe von Bedeutung mehr, sie werden zu Wollfarbstoffen. Während beim Alizarin und den Trioxyanthrachinonen mit „Alizarinstellung" (1.2) der Aluminium-, Chrom- und Eisenlack färberisch interessant sind, haben bei den nachstehend zu besprechenden Produkten Alu-

minium und Eisen keine Bedeutung, nur der Chromlack (und u. a. der Nickellack) ist interessant. (Siehe auch Anthracenbraun.)

Die Chromlacke vertiefen sich mit der Erhöhung der Anzahl der Hydroxyle im Farbton von Rotviolett nach Marineblau.

4. Es ist nicht möglich, mehr als 6 Hydroxyle einzuführen [1]). Dadurch vereinfachen sich die Möglichkeiten außerordentlich. Durch bloße Einwirkung von SO_3 auf Anthrachinon und Derivate gelingt es nicht, 3 Hydroxyle in „Pyrogallolstellung“ einzuführen (1.2.3; 2.3.4; 5.6.7; 6.7.8).

5. Die *Bohn-Schmidt*sche Reaktion kann auch auf Amino-Anthrachinone und Anthrachinon-Sulfo- und Carbonsäuren angewendet werden. (Siehe Anthracenblau usw.)

6. Praktisch bildet das 1.2.4, 5.6.8-Hexaoxyanthrachinon und 1.2.4, 5.7.8-Hexaoxyanthrachinon

OH CO OH | OH CO OH
8 1 9 OH | OH 7 8 1 9 OH
OH 5 4 | 5 4
OH CO OH | OH CO OH

immer das Endprodukt.

Die Farbstoffe, welche durch diese Reaktion erhalten werden können, zählen, wenn man sich lediglich an die möglichen Formelbilder hält, kaum ein Dutzend. Da aber wegen der Unmöglichkeit, die Reaktion vollkommen einheitlich zu leiten (siehe 1.), immer Gemische von Farbstoffen entstehen, so finden sich erstaunlich viele verschiedene „Marken“ auf dem Markte. Viele der sogenannten Alizarincyanine, Alizarinblau usw. sind überhaupt keine Anthrachinonfarbstoffe, sondern Azofarbstoffe u. a., so daß es immer gut ist, sich bei der Untersuchung eines vorliegenden Produktes die kleine Mühe der Zinkstaubdestillation zu machen, um zu sehen, ob Anthracen erhalten werde. (Vorsicht! Nitroazofarbstoffe können dabei explodieren.)

Die Farbstoffe.

Erythrooxyanthrachinon wird durch Oleum (am besten in Gegenwart von Borsäure) im Laufe eines Tages zum größten Teil in Anthrarufin verwandelt:

[1]) Vom Anthrachinon ausgehend ist es nicht möglich, mehr als 6 Hydroxyle einzuführen. Wendet man aber die *Bohn-Schmidt*sche Reaktion auf Rufigallussäure an, so erhält man je nach den gewählten Bedingungen, ein Heptaoxyanthrachinon (D.R.P. 62531 (By.) III. 199 und D.R.P. 86968 (By.) IV. 276) oder das einzig mögliche Oktaoxyanthrachinon (*Georgievics*: M. 32, 347).

Die Hydroxylgruppe tritt im Anthrachinonkern nach der *Bohn-Schmidt*schen Reaktion, oder auch mit Alkalien, zuerst in α-Stellung, sie ist die bevorzugte.

So gibt, was interessant ist, das β-Oxyanthrachinon mit konz. Schwefelsäure und NO_2 Chinizarin in guter Ausbeute. Es tritt zuerst eine Reduktion der OH-Gruppe auf, dann eine Oxydation. D.R.P. 86630 (By.) IV. 301.

CO OH

1

CO

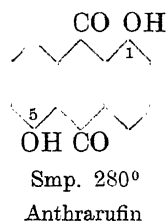
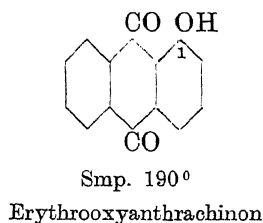
Smp. 190°
Erythrooxyanthrachinon

CO OH

1

5

OH CO

Smp. 280°
Anthrarufin

Dagegen erhält man aus α-Amidoanthrachinon glatt 1.4-Amidooxyanthrachinon:

CO

CO NH_2

Smp. 243°

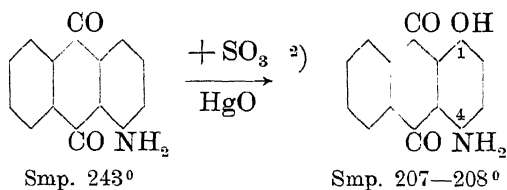
$+ SO_3$ [2]) HgO

CO OH

1

4

CO NH_2

Smp. 207—208°

Die Reaktion schreitet beim Anthrarufin aber weiter, indem in einigen Wochen Hexaoxyanthrachinon entsteht.

Im Gegensatz zu Anthrarufin verwandelt sich Chrysazin in wenigen Tagen unter Einwirkung von viel SO_3 in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon.

OH CO OH

8 1

CO

Smp. 191°
Chrysazin

SO_3 [3])

2—3 Tage

OH CO OH

OH

OH

OH CO OH

[4]) SO_3 Wochen

CO OH

5

OH CO

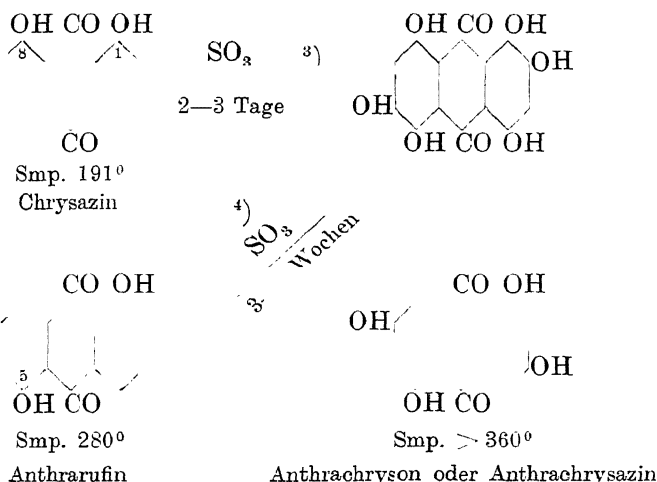
Smp. 280°
Anthrarufin

CO OH

OH

OH

OH CO

Smp. > 360°
Anthrachryson oder Anthrachrysazin

Das Anthrachryson (1.3.5.7) dagegen gibt unter den identischen Bedingungen sozusagen augenblicklich das Hexaoxyderivat.

Diese Methoden zur Gewinnung des Anthrarufins und des Hexaoxyanthrachinons sind nicht technisch.

[1]) D.R.P. 97674 (By.) V. 261. [2]) D.R.P. 154353 (By.) VII. 191; D.R.P. 162035 (By.) VIII. 258.
[3]) D.R.P. 162035 (By.) VIII. 258 und D.R.P. 161026 (By.) VIII. 256.
[4]) D.R.P. 97674 (By.) V. 261 und D.R.P. 101220 (By.) V. 263.
[5]) D.R.P. 65375 (By.) III. 208 und D.R.P. 81481 (By.) IV. 272.

Alizarinbordeaux R und Alizarinbrillantbordeaux R.

SO_2 O CO O SO_2 O O CO — Hydrolyse — OH CO OH, OH, OH CO

„Inneres Disulfon des Alizarinbordeaux — Tetraoantrachinon 1.2.5.8 = Chinalizarin

Smp. 275°

Farbe in 96 % H_2SO_4 lila mit oranger Fluorescenz λ = 571,0; 529,5; + Borsäure blau mit roter Fluorescenz λ = 646,6; 630,0 und 608,5; 586,8

λ = 531,3; 518,0; 495,5; 485,2; 490,5 in Alkohol

CO OH, OH, OH CO

Farbe in konz. H_2SO_4: violett
λ = 636,0; 582,5; 538,5 (?); 505,8.

Farbe in konz. H_2SO_4 + Borsäure: blaurote Fluorescenz
λ = 640,4, 587,0; 512,9; in NaOH: violettrot

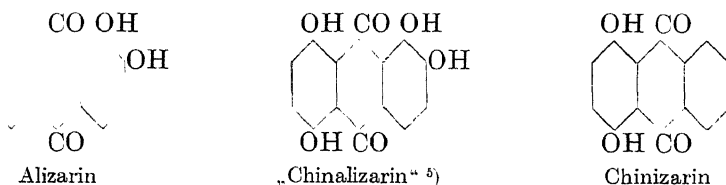
Smp. 278°. Trioxyalizarin 1.2.5 oder Oxyanthrarufin (Alizarinbrillantbordeaux).

Das Alizarinbordeaux entsteht in fast quantitativer Ausbeute aus Alizarin mit 80%igem Oleum (10 Teile Alizarin, 120 Teile Oleum) in 3 bis 5 Tagen bei 40—50° [1]. Aus der Reaktionsmischung fällt (nach *R. E. Schmidt*) der Schwefelsäureester krystallisiert aus, welcher sogar unzersetzt umkrystallisiert werden kann [2]. Beim Kochen des Schwefelsäureesters in wässerigen Alkalien [3] oder Säuren spaltet er sich rasch in das Hydroxylderivat und M_2SO_4 (Na_2SO_4).

Da nun auch aus Chinizarin mit Oleum das Alizarinbordeaux entsteht [4], so kann seine Konstitution nur 1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon sein:

CO OH, OH, CO — Alizarin

OH CO OH, OH, OH CO — „Chinalizarin“ [5]

OH CO, OH CO — Chinizarin

Alizarinbordeaux [6] färbt mit Aluminiumbeizen ein kräftiges Bordeaux, mit Chrom ein „Schieferblau“; der Berylliumlack ist tiefblau (*Georgievics* 5, S. 232).

---

[1]) *R. E. Schmidt*: J. f. pr. Ch. (2) 43, 236. D.R.P. 60855 (By.) III. 198.

[2]) *L. Gattermann*: J. f. pr. Ch. (2) 43. 246. [3]) Besser Soda!

[4]) D.R.P. 63693 (By.) III. 201.

[5]) Zuerst erhalten von *Liebermann* und *Wense* durch Kondensation von Hemipinsäure und Hydrochinon und mit Alizarinbordeaux identisch befunden. Ann. 240, 297.

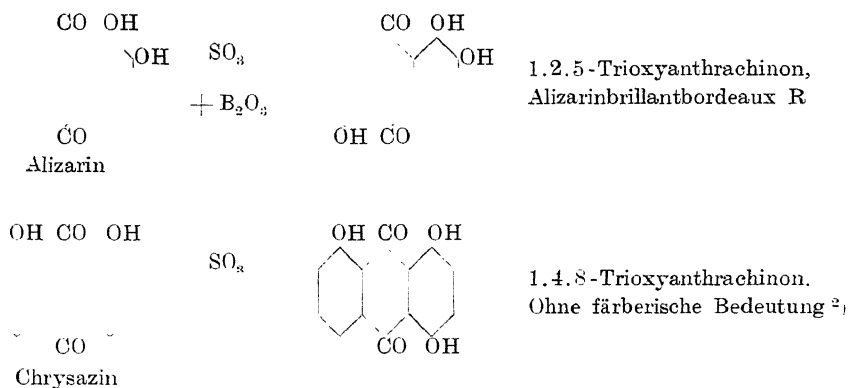
[6]) *Schmidt*: Bull. de la Soc. Ind. d. Mulhouse 84, 409.

Durch Unterbrechung der Reaktion, besonders durch Zusatz von Borsäure, gelingt es, die Trioxystufe festzuhalten, wodurch ein 1.2.5-Trioxyanthrachinon, das oben im Formelbilde wiedergegebene Alizarinbrillantbordeaux R[1]), erhalten wird.

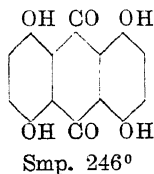
Das Nitroalizarinbordeaux färbt wie Flavopurpurin (s. S. 535; für die Nitrierung vgl. Nitroalizarine).

Durch die Anwendung der *Skraup*schen Synthese entsteht aus dem Alizarinbordeaux das Alizarinindigblau (s. S. 556). Wie man durch Zusatz von Borsäure die Oxydationswirkung beim Alizarin mildern kann, so erhält man beim Chrysazin das 1.4.8-Trioxyalizarin, welches die Muttersubstanz des Alizarinbrillantcyaningrün darstellt (s. d.). Aus dem Alizarinbordeaux erhält man andererseits das um eine Hydroxylgruppe reichere Alizarinviridin. Die Reaktionsgleichungen sind für diese beiden wichtigen Säurefarbstoffe unter den beiden genannten Produkten in der Zusammenstellung ausführlich notiert. (Säurealizarinfarbstoffe s. S. 522.)

CO OH / OH / CO — Alizarin $\xrightarrow{SO_3 + B_2O_3}$ CO OH / OH / OH CO — 1.2.5-Trioxyanthrachinon, Alizarinbrillantbordeaux R

OH CO OH / CO — Chrysazin $\xrightarrow{SO_3}$ OH CO OH / CO OH — 1.4.8-Trioxyanthrachinon. Ohne färberische Bedeutung[2])

Mit Alizarinbordeaux isomere Tetraoxyanthrachinone werden ebenfalls durch die *Bohn-Schmidt*schen Reaktion erhalten. Das Chrysazin gibt, wie erwähnt, mit starkem Oleum unter Zusatz von Borsäure das 1.4.5- (= 1.4.8-) Trioxyanthrachinon. Die Borsäure verlangsamt die Oxydationsgeschwindigkeit. Unter etwas energischerer Einwirkung von SO_3 und in Gegenwart von Borsäure (bei höheren Temperaturen, ca. 140°) entsteht 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon[3]) (nicht einheitlich neben 1.2.4.8)

OH CO OH / OH CO OH

Smp. 246°

welches aber in kurzer Zeit (1—3 Tagen) zum Hexaoxyanthrachinon weiteroxydiert wird. Dabei entstehen als weitere Zwischenprodukte Pentaoxyanthrachinone, aber immer finden sich verschiedene Oxydationsstufen nebeneinander vor.

[1]) D.R.P. 156960 (By.) VIII. 254.

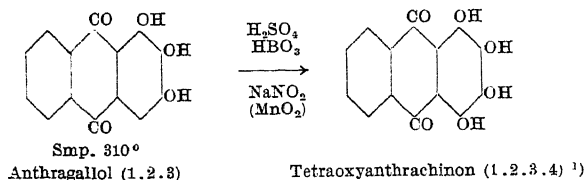
[2]) Berylliumlack tiefblau; *Georgievics*: „Handbuch" S. 232; D.R.P. 161026 (und 163041) (By.) VIII. 256.

[3]) D.R.P. 162035 (By.) VIII. 258.

Das Anthragallol (Anthracenbraun W) gibt mit Oleum und Borsäure behandelt kein reines Oxydationsprodukt, dagegen verwandelt es sich quantitativ in 1.2.3.4-Tetraoxyanthrachinon, wenn es in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Borsäure mit einem Oxydationsmittel behandelt wird. In Frage kommen HNO_2 HNO_3, MnO_2, $H_2S_2O_7$: es ist nicht nötig, Selen oder Quecksilber zuzusetzen.

CO OH
OH
OH
CO
Smp. 310°
Anthragallol (1.2.3)

H_2SO_4
HBO_3
→
$NaNO_2$
(MnO_2)

CO OH
OH
OH
CO OH
Tetraoxyanthrachinon (1.2.3.4) [1]

Penta- und Hexaoxyanthrachinon [2].

Man erhält die technisch wichtigen Penta- und Hexaoxyanthrachinone entweder durch die SO_3-Oxydation, ferner durch Oxydation mit MnO_2 oder schließlich über die Dinitroanthrachinone.

Je nach der Methode, die angewandt wird, entstehen verschiedene Farbstoffe, welche aber alle Wolle auf Chrombeize mit violettblauen bis marineblauen Tönen anfärben.

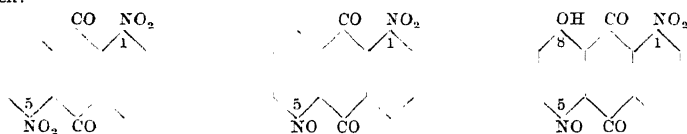
Es ist möglich, die beiden isomeren Hexaoxyanthrachinone zu gewinnen, nämlich 1.2.4.5.6.8 und 1.2.4.5.7.8, je nachdem man vom 2.6-Dioxy- (1.2.6-Trioxy-) [3]) oder von 2.7-Dioxy- (1.2.7-Trioxy-) [3])-Anthrachinon ausgeht. Mit anderen Worten: das Flavopurpurin ergibt 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon. Beide Hexaoxyanthrachinone färben auf Chrombeize schöne marineblaue Töne, welche in bezug auf Echtheit von keinem Farbstoff übertroffen werden.

Anmerkung. Das Hexaoxyanthrachinon von der Stellung 1.2.4.5.6.8 läßt sich auch darstellen, wenn man Anthrachinon mit 80—100% igem Oleum behandelt. Es entstehen als Zwischenprodukte Anthrarufin, Oxyanthrarufin und Alizarinbordeaux. Vgl. D.R.P. 65182 (By.) III. 207 und 101220 (By.) V. 263.

Bei der Einwirkung von Oleum auf Dinitroanthrachinon ohne Schwefel sollen nach den Angaben von *Schmidt* entstehen:

CO NO_2 / 1 / 5 / NO_2 CO

CO NO_2 / 1 / 5 / NO CO

OH CO NO_2 / 8 / 1 / 5 / NO CO

Vgl. D.R.P. 104282 (By.-*Schmidt*) V. 276.

Sie kommen (immer als Gemische verschiedener Oxydationsstufen) unter verschiedenen Namen in den Handel. Die Produkte der Firma *Bayer* heißen, je nach dem Farbton:

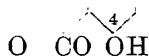
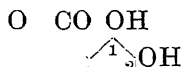
Alizarincyanin R, RR, WRR oder R extra.

Die *Badische Anilin- und Sodafabrik* nennt ihre Fabrikate:

Anthracenblau WRR, VG usw.

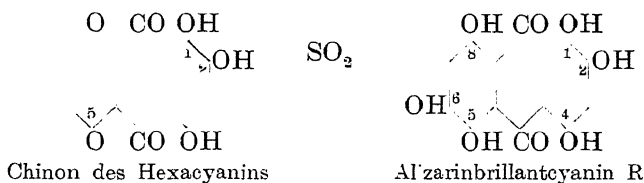
Wenn man zuviel Braunstein zur Oxydation verwendet, geht die Oxydation weiter und es entstehen unbeständige Chinone [4]), z. B.

[1]) D.R.P. 102638 (By.) V. 264 und D.R.P. 86968 (By.) IV. 276.
[2]) Vgl. *Gnehm*: S. 54—60. [3]) D.R.P. 64418 (By.) III. 205. [4]) D.R.P. 66153 (By.) III. 215.

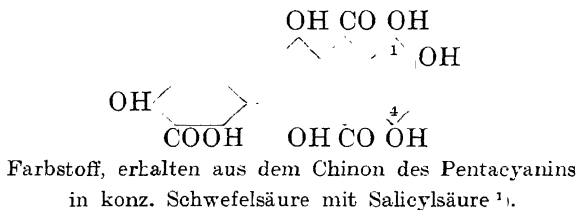
O CO OH
1 2 OH
4
O CO OH

Chinon des sogenannten „Pentacyanins";
siehe auch 2. Methode zur Darstellung des Pseudopurpurins (S. 538)

Die Polyoxyanthrachinone, welche nach der längst bekannten Oxydationsmethode von *de Lalande* erhalten werden, liegen größtenteils nach der Darstellung als „Chinon" vor. Diese Chinone zeigen die charakteristischen Chinonreaktionen. Mit SO_2 ($NaHSO_3$) gehen sie sofort in die Hydrochinone über, z. B.:

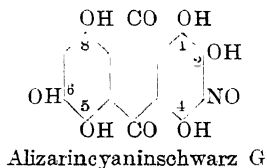
O CO OH — SO_2 — OH CO OH
1 2 OH — 8 1 2 OH
5 — OH 6 5 4
O CO OH — OH CO OH

Chinon des Hexacyanins — Alizarinbrillantcyanin R

Ferner addieren sie Amine und Phenole und bilden so neue, wenn auch weniger gebrauchte Farbstoffe, z. B.:

OH CO OH
1 OH
OH
4
COOH OH CO OH

Farbstoff, erhalten aus dem Chinon des Pentacyanins
in konz. Schwefelsäure mit Salicylsäure [1].

Oxydiert man das β-Nitroanthrapurpurin [einen Körper, der seit langer Zeit bekannt war, aber ohne färberisches Interesse (s. S. 536)], dann entsteht das 1.2.4.5.6.8-Nitrohexaoxyanthrachinon [2]:

OH CO OH
8 1 2 OH
OH 6 5 4 NO
OH CO OH

Alizarincyaninschwarz G

Das Produkt färbt auf Chromsud ein hervorragend echtes Schwarz, das nur etwas teuer ist. (Perlgrau, für Stückfärberei sehr wichtig!)

Die Polyoxyanthrachinone zeigen Additionsfähigkeit (Kondensation) gegenüber Ammoniak wie das Purpurin, nur in sehr erhöhtem Maße. Es entstehen dabei Amidooxyanthrachinone, welche mit Chrombeize viel grünstichigere Blau färben, sie lassen sich auch sulfurieren.

Diese Produkte kommen unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel:

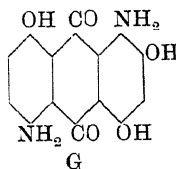
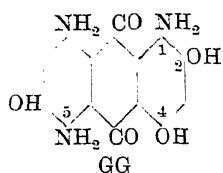
Alizarincyanin G, GG; Anthracenblau G, GG usw., auch Anthrachinonblau [3]).

[1] *Schmidt*: Bull. de la Soc. Ind. d. Mulhouse 82, 434 (1914); vgl. D.R.P. 96059 (*B. A. S. F.*) V. 283; D.R.P. 70234 (By.) III. 230. [2]) D.R.P. 69933 (By.) III. 224.

[3]) D.R.P. 61919, 62019, 66917 (By.) III. 233ff.; D.R.P. 72204 (By.) III. 239 und D.R.P. 119959 (Bad.) VI. 339.

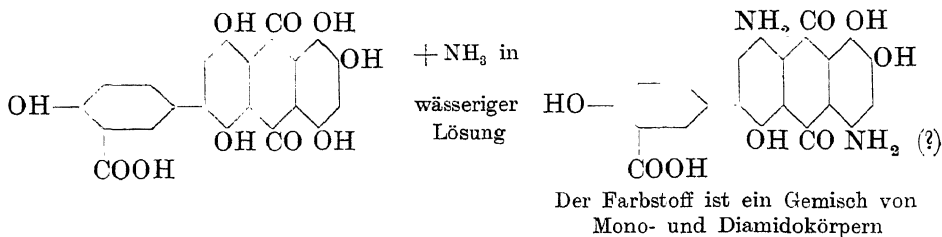
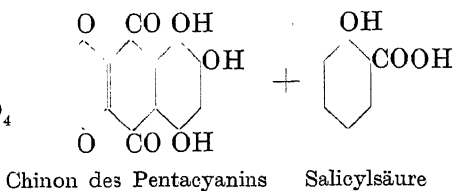
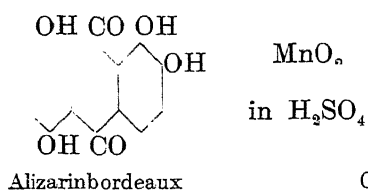
Sie haben folgende Konstitution:

NH_2 CO NH_2 OH (1, 2)
OH (5) NH_2 CO OH (4)
GG

OH CO NH_2 OH
NH_2 CO OH
G

Die wichtigste Marke Alizarincyanin GG oder Alizarinbrillantcyanin GG wird nach folgendem Reaktionsschema erhalten:

OH CO OH OH / OH CO — Alizarinbordeaux
MnO_2 in H_2SO_4
O CO OH OH / O CO OH — Chinon des Pentacyanins
\+ OH COOH — Salicylsäure

OH—(COOH)—[OH CO OH OH / OH CO OH]
\+ NH_3 in wässeriger Lösung
HO—(COOH)—[NH_2 CO OH OH / OH CO NH_2] (?)

Der Farbstoff ist ein Gemisch von Mono- und Diamidokörpern

Dieser Farbstoff färbt ein sehr egales grünstichiges Marineblau, welches in seinen tinktoriellen Eigenschaften dem vorher beschriebenen Alizarincyaninschwarz nahekommt (gleichmäßige, ausgezeichnet lichtechte Schieferblau und Grau, sowie „Modetöne“ mit andern Farbstoffen).

Es muß aber betont werden, daß einheitliche Farbstoffe der obigen Zusammensetzung nicht existieren (im Handel!). Die käuflichen Produkte sind Mischungen, wie sie durch die etwas gewaltsame Oxydation, sei es mit MnO_2, sei es mit SO_3 und Borsäure, erhalten werden.

Alizarinbrillantcyanine und Anthracenblau „neu“.

Es war dem Fabrikanten der vorgehend behandelten Farbstoffe seit langem bekannt, daß in den Handelsmarken Bestandteile enthalten sind, welche viel reinere Töne als das Gesamtprodukt ergeben, während andere Bestandteile sehr trübe, minderwertige Nuancen zeigen.

Es war auch seit einiger Zeit [1] (1870) bekannt, daß aus dem Dinitroanthrachinon (dem Gemisch von 1.5 und 1.8) beim Behandeln mit Schwefelsäure, resp. wenn man Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure erhitzt, rote Farbstoffe entstehen. 1878 nahm *Przibram* ein Patent [2] auf die Reaktion

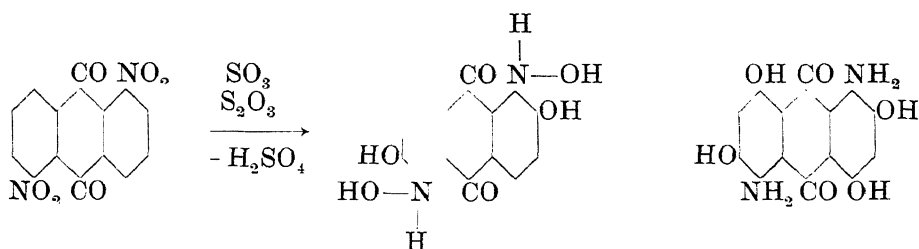
[1] *Graebe* und *Liebermann*: Ber. 3, 905 (1870).
[2] D.R.P. 6526 I. 310 (1878). *Lifschütz*: Ber. 17, 891 (1884).

zwischen Nitroanthrachinonen und Oleum. Die erhaltenen Produkte sind so, wie sie vorliegen, wertlos. Behandelt man diese Körper aber bei 130° C mit gewöhnlicher Schwefelsäure [1]), dann gehen sie in wertvolle Beizenfarbstoffe [2]) über.

Die Literatur über dieses Gebiet ist sehr groß und kann nicht erschöpfend behandelt werden [3]).

Vollkommen aufgeklärt wurde diese Reaktion durch *R. E. Schmidt* in Gemeinschaft mit *L. Gattermann* in einer Arbeit, die im Auftrage der Firma *Bayer* in Elberfeld ausgeführt wurde.

Die beiden Forscher fanden, daß sich Dinitroanthrachinon unter dem Einflusse von Oleum und Schwefel [4]) gleichzeitig oxydiert und reduziert, wobei ein Dihydroxylamin entstehen soll:

CO NO_2 / NO_2 CO $\xrightarrow[- H_2SO_4]{SO_3,\ S_2O_3}$ CO N(H)—OH, OH / HO, HO—N(H) CO   OH CO NH_2, OH / HO, NH_2 CO OH

Es muß betont werden, daß die Bildung eines derartigen Körpers allerdings möglich ist, wenn man wässerige Schwefelsäure verwenden kann, kaum aber in Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid [5]). Untersuchungen, die ich mit Herrn Dr. *Anderau* vorgenommen habe, führen mich zu Anschauungen, die von jenen *Gattermanns* und *Schmidts* etwas abweichen, dagegen den beobachteten Tatsachen vielleicht besser Rechnung tragen. Unter Berücksichtigung der nachfolgend geschilderten Verhältnisse gelingt es ohne weiteres, die verschiedenen Handelsmarken der Alizarincyanine und Anthracenblau herzustellen.

Durch die Einwirkung von Schwefel und Schwefelsäureanhydrid auf das Dinitroanthrachinon bei Temperaturen zwischen 80 und 140° entstehen Disulfosäuren von Amidooxyprodukten des Anthrachinons. Entgegen den meisten Angaben der Lehrbücher entstehen nicht Trichinone, sondern man erhält Derivate, in welchen sämtliche Wasserstoffatome des Anthrachinons substituiert sind, ohne daß Trichinone entstünden. Siehe z. B. *E. de Barry Barnett*, S. 245 und *Gnehm*, S. 61 ff.

Die erhaltenen Disulfosäuren werden jedoch nicht in der Form von Oxykörpern oder Aminen erhalten, sondern es liegen immer innere Sulfone vor, welche sich in interessanter Weise verhalten. Wenn die Mischung, er-

[1]) D.R.P. 46654 (Bad.) II. 111. Literatur: *Gnehm*: S. 61 usw. und D.R.P. 47252 (Bad.) II. 116.

[2]) D.R.P. 67102 (Bad.) III. 254 (1891) und ff.

[3]) Vgl. Ber. 29, 1984 (1896); ferner D.R.P. 79768 (By.) IV. 293 u. a. m. Zusammenstellung bei *Gnehm*: S. 61—67.

[4]) Zusatz von Schwefel zum Oleum als bestes Reduktionsmittel siehe: D.R.P. 96197 (By.) IV. 292; D.R.P. 76262 (*B. A. S. F.*) III. 257 und viele andere mehr!

[5]) Siehe dagegen *Elbs*, S. 90—93.

halten aus Oleum und Schwefel (Schwefelsesquioxyd) und Dinitroanthrachinon, bei 100° mit Wasser in kleinen Mengen vorsichtig versetzt wird, dann entstehen in der Hauptsache unter Abspaltung von Sulfogruppen Amidooxyderivate. Gießt man jedoch die „Schmelze" (siehe weiter hinten) vorsichtig auf viel Eis und Wasser, dann entstehen unter allmählicher Verseifung der Sulfone Disulfosäuren des Polyoxyanthrachinons, vermischt mit Polyoxyamidodisulfosäuren. Diese Sulfosäuren sind dadurch ausgezeichnet, daß sie beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure oder mit verdünnter Sodalösung (weniger günstig ist Ätznatron) alle Amidogruppen gegen Hydroxyle tauschen, wodurch im Grenzfalle das Hexaoxydisulfoanthrachinon entsteht (Anthracenblau SRW oder Alizarincyanin). Während einerseits die obenerwähnten Amidooxyanthrachinone, bei welchen die Sulfogruppen abgespalten sind, nur sehr schwierig die Amidogruppen abspalten, findet man, daß die sulfurierten Produkte im Gegensatz hierzu die Amidogruppen erstaunlich leicht verlieren.

Das hier angegebene Schema erläutert diese Verhältnisse:

CO NO_2

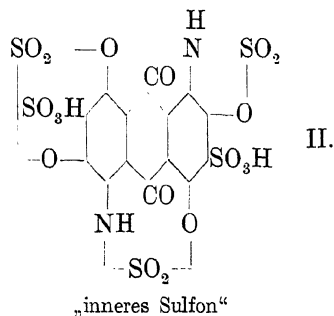
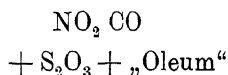
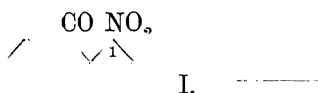
I.

NO_2 CO

$+ S_2O_3 +$ „Oleum"

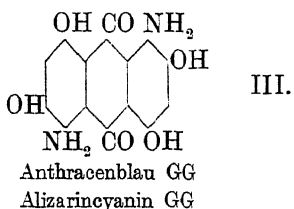
H N; SO_2 —O; CO; SO_2; SO_3H; —O; —O—; SO_3H; CO; NH; O; SO_2

II.

„inneres Sulfon"

$+ H_2O$ in die Schmelze bei 100° gegeben

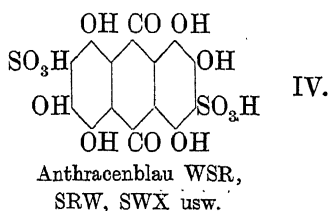
OH CO NH_2; OH; OH; NH_2 CO OH

III.

Anthracenblau GG
Alizarincyanin GG

auf Eis und Wasser gegossen und nachher verseift bei 50—70°

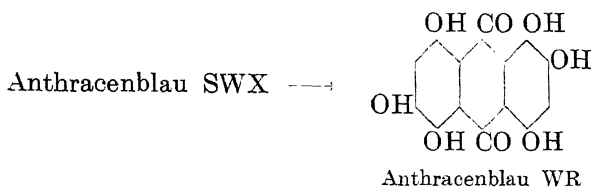
OH CO OH; SO_3H; OH; OH; SO_3H; OH CO OH

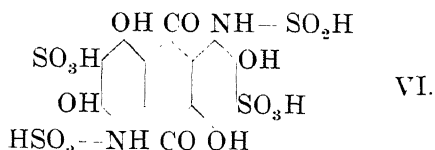
IV.

Anthracenblau WSR, SRW, SWX usw.

Wenn die Verbindung IV mit konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf 100—150° erwärmt wird, werden beide Sulfogruppen abgespalten, und es entsteht das reine Hexaoxyanthrachinon oder das Anthracenblau WR. Bemerkenswert ist, daß die Verseifung nur dann gelingt, wenn nicht das Natronsalz der Sulfosäure vorliegt, weil dieses nur die eine Sulfogruppe leicht abspaltet. Technisch geht man daher so vor, daß die Schmelze, welche das Anthracenblau SRW gelöst enthält, so lange konzentriert, bis die Schwefelsäure wieder einen Siedepunkt von ca. 160° hat, worauf sich alles auflöst und die Hydrolyse sehr rasch verläuft. Nur auf diese Weise erhaltene Pasten sind dünnflüssig und technisch wertvoll.

Anthracenblau SWX ⟶

OH CO OH
OH
OH
OH CO OH

Anthracenblau WR

Bevor die technischen Bedingungen erläutert werden, muß noch auf einige weitere Punkte eingegangen werden. Wenn man die Schmelze, enthaltend die „inneren Sulfone" der Disulfosäure, nicht in Wasser, sondern bei niedriger Temperatur in schweflige Säure gießt, dann bilden sich die den *Bucherer* schen Verbindungen analogen Schwefligsäureester:

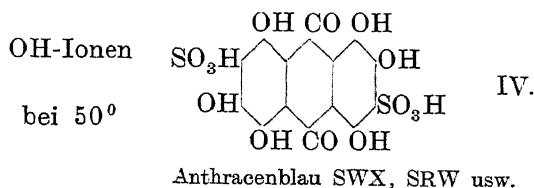
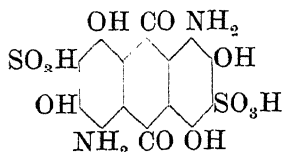
OH CO NH—SO_2H
SO_3H OH
OH SO_3H VI.
HSO_2—NH CO OH

Diese Verbindung ist dadurch ausgezeichnet, daß sie gegen Alkalien außerordentlich empfindlich ist, so daß die wässerige Lösung z. B. bei 50° durch Ammoniak oder Soda sofort in reines Anthracenblau SWX übergeführt wird, welches prachtvoll auskrystallisiert (eigene Versuche mit *Anderau*). Anderseits ist diese Schwefligsäureverbindung gegen Säuren in der Weise empfindlich, daß bei saurem Trocknen nicht das NH-Radikal eliminiert wird, sondern die SO_2-Gruppe, wodurch eine sehr einheitliche Disulfosäure des Tetraoxydiamidoanthrachinons gebildet wird:

OH-Ionen bei 50°

OH CO OH
SO_3H OH
OH SO_3H IV.
OH CO OH

Anthracenblau SWX, SRW usw.

VI.
H-Ionen bei 80—100°

OH CO NH_2
SO_3H OH
OH SO_3H
NH_2 CO OH

VII.

Disulfodiamidoanthrachryson, Saurealizarinblau GR s. S. 552.

Diese Verbindung VII ist weniger empfindlich gegen Hydrolyse, als es die Veröffentlichungen der zahlreichen Patente vermuten ließen, indem man den Farbstoff ohne Veränderung auf Wolle aus saurem Bade färben kann. Bei längerem Kochen mit verdünnter Sodalösung dagegen werden die Amidogruppen sehr allmählich abgespalten, und schließlich entsteht das Anthracenblau SRW von der Formel IV. Beim bloßen Erwärmen des Anthracenblau SRW mit 5%igem Ammoniak werden aber die 1.5-Hydroxyle durch NH_2 ersetzt. Besonders das NH_4-Salz eignet sich hierzu.

Nun ist zu sagen, daß es technisch unmöglich ist, von reinem 1.5-Dinitroanthrachinon auszugehen, und es ist mir z. B. nie gelungen, diese Verbindung so rein zu erhalten, daß sie den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 422° gezeigt hätte. In der Tat verwendet man immer ein Gemisch von 1.5- und 1.8-Dinitroanthrachinon, welches dadurch erhalten wird, daß man das rohe Gemisch, welches durch energische Nitrierung (bis 160°!) aus Anthrachinon erhalten wird, mit Alkohol oder besser mit Aceton erschöpfend extrahiert. Auf diese Weise werden die α-β- und die β-β-Dinitroanthrachinone entfernt, welche keine reinen und auch schwache Farbstoffe geben. Nach *Georgievics* sollen diese Verbindungen zur Herstellung trüberer Anthracenblaumarken verwendet werden. Diese Gemische enthalten jedoch stets beträchtliche Mengen an Mononitroverbindungen, weil diese bei der Nitrierung unlöslich aus dem Nitriergemisch z. T. ausfallen und der weiteren Einwirkung der Nitriersäure entgehen.

Man bekommt also in der Technik stets ein Gemisch zweier sehr ähnlicher Farbstoffe, die sich durch die Stellung der Substituenten, aber nicht durch deren Zahl voneinander unterscheiden. Ferner hat es sich gezeigt, daß bei der Verwendung von Borsäure nicht die inneren Sulfone, sondern die Borsäureester[1]) entstehen, welche sich bedeutend leichter verseifen als die Sulfone. Auch geht die Oxydation rascher und vollkommener vonstatten, so daß die erhaltenen Farbstoffe etwas lebhafter und auch grünstichiger sind. Die wichtigsten Anthracenblaumarken werden jedoch ohne Verwendung von Borsäure gewonnen, weil dann die beliebten etwas rotstichigen Anthracenblau erhalten werden.

Wenn eine Oxydationsschmelze, erhalten unter Zusatz von Borsäure, in Natriumbisulfit gegossen wird, dann gelingt es, wegen der großen Ver-

[1]) Vielleicht auch gemischte Borschwefelsäureester.

seifungsgeschwindigkeit nicht, die *Bucherer*sche Schwefligsäureverbindung zu erhalten.

Folgende Reaktionsverhältnisse geben einen befriedigenden Farbstoff:

Anthracenblau SWX (*B. A. S. F.*) = Alizarincyanin WRS (By.).

10 Teile mit Aceton oder Alkohol (auch Toluol) extrahiertes Dinitroanthrachinon,
2 Teile Schwefel,
3 Teile Borsäure (oder auch ohne Borsäure) } innig gemischt.

werden eingetragen bei 80° in 100 Teile Oleum von 40% SO_3. Es entweichen Ströme von SO_2 und die Reaktion setzt unmittelbar ein, so daß keine Überhitzungen eintreten können.

Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man im Gußeisenkessel noch 3 Stunden auf 125° C. Darauf läßt man erkalten und gießt die Schmelze in 250 Teile Wasser und 250 Teile Eis. Die Temperatur darf dabei nicht über 50° steigen. Die blauen Flocken der erhaltenen Verbindungen gehen mit roter Farbe in Lösung. Man hält 6—8 Stunden auf 50°, wodurch die Amidogruppen abgespalten werden. Darauf erhitzt man auf 80° und salzt mit 15% des Volumens an Kochsalz aus, filtriert und trocknet. Man erhält ein bronceglänzendes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit roter Farbe auflöst und chromierte Wolle zuerst in weinroten Tönen anfärbt, die beim 2stündigen Kochen nach Marineblau umschlagen. Die Lösung des Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure ist schön „königsblau". Spektrum siehe die Zusammenstellung der Absorptionsbanden bei der Tabelle über Oxyderivate des Anthrachinons.

Verwendet man keine Borsäure zur Schmelze, dann entstehen die etwas röteren SRW-Marken, die früher sehr viel gebraucht wurden.

Statt wie oben angegeben zu verfahren, kann man ebensogut die mit Wasser verdünnte Schmelze sofort bei 50° aussalzen, mit Salzwasser in der Filterpresse waschen und darauf den erhaltenen Farbstoff in wässeriger Lösung mit 5%iger Sodalösung bei 100° „verseifen". Dabei werden die Amidogruppen abgespalten. Die erhaltenen Produkte sind identisch.

Zur Herstellung der Marke Anthracenblau WR, d. i. Hexaoxyanthrachinon, verfährt man genau gleich wie bei der Herstellung der SWX-Marke. Wenn die Verseifung der Sulfone und der Amidogruppen beendet ist, verdampft man die gesamte Lösung, bis die Siedetemperatur gegen 160° gestiegen ist. Nun geht der Farbstoff ganz mit roter Farbe in Lösung, und nach wenigen Minuten fällt er beim Verdünnen mit kaltem Wasser vollständig als braunrotes Pulver aus. Man filtriert und wäscht mit viel Wasser aus. Der Farbstoff wird sehr konzentriert erhalten und gibt 20%ige Pasten, die wasserdünn sind. Der trockene Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rein blau auf. Spektrum siehe S. 562.

Marke WB. Man verfährt genau wie für die Marke SWX angegeben wurde. Statt aber die Schmelze in Eiswasser zu gießen, tropft man in die 130° heiße Schmelze vorsichtig 12 Teile Wasser, wodurch die Sulfogruppen, jedoch nur ein kleiner Teil der Amidogruppen, eliminiert werden. Der Farbstoff gibt nur schwierig dünne 20%ige Teige. Er ist grünstichiger und weniger echt als die WR- oder SRW-Marke.

Die Anthracenblau, welche Amidogruppen enthalten, lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht blau, sondern schmutzig-rotbraun auf. Im Gegensatz zu den reinen Oxyderivaten färben sie chromierte Wolle nicht weinrot mit nachfolgendem Farbenumschlag nach marineblau, sondern sie färben sofort ein mehr oder weniger reines Blau, das beim Kochen nachdunkelt.

Das Anthracenblau SWX und das Anthracenblau WR wurden in den 90er Jahren des vorhergegangenen Jahrhunderts in sehr bedeutenden Mengen verbraucht, weil die damit erhaltenen Färbungen sehr schön und

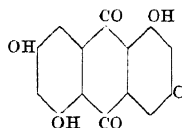
auch sehr gut licht-, walk- und kochecht sind. Dagegen ist ein bedeutender Nachteil dieser Produkte, daß sie ziemlich empfindlich gegen jeden Überschuß an Chromisalz sind (chromempfindlich) und auch, daß sie gegen 3 Stunden zum Färben brauchen, wodurch die Wolle etwas angegriffen wird. Diese interessanten Produkte erfreuen sich gegenwärtig nicht mehr der ungeteilten Sympathie des Färbers, obschon noch immer große Mengen, besonders in England und den Vereinigten Staaten Nordamerikas, verwendet werden. Diese Chromblau gehören zu den billigsten unter den echten Marineblau der künstlichen Farbstoffe.

Die zahlreichen Versuche, welche angestellt wurden, um aus Dinitroanthrachinon auf einfacherem oder billigerem Wege Polyoxyderivate des Anthrachinons zu gewinnen, können nicht eingehend erörtert werden, weil sie heute keinerlei Interesse mehr bieten. Es sei nur erwähnt, daß durch weitere Oxydation der „Oleumschmelze" mit Braunstein Trichinone erhalten werden können, die sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Sie lagern Amine und auch Phenole an und geben eine ganze Reihe von Beizenfarbstoffen, welche schwarze und blauschwarze Töne auf Chrombeize färben. Meines Wissens sind sie alle vom Markte verschwunden.

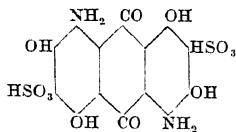
Siehe auch die tabellarische Übersicht über die Oxyanthrachinone, wo alle bekannten Absorptionsbanden angegeben sind.

Anthrachrysonfarbstoffe.

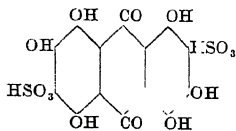
Von dem 1.3.5.7-Tetraoxyanthrachinon, dem Anthrachryson, dargestellt durch Kondensation von sym. Dioxybenzoesäure[1], vgl. S. 562, leiten sich noch einige wichtige Produkte ab.

CO OH
OH
O
OH CO

Anthrachryson oder Anthrachrysazin, Smp. > 360°; Tetraacetat, Smp. 253°

Durch Sulfuration mit 20% Oleum bei 100° entsteht die Anthrachrysondisulfosäure[2], sie färbt auf ungebeizte Wolle rein gelb, mit Cr_2O_3 rotbraun. Diese Verbindung nitriert[3] und reduziert[4] (sauer), liefert die Diamidoanthrachrysondisulfosäure

NH_2 CO OH
OH HSO_3
HSO_3 OH
OH CO NH_2

Säurealizarinblau GR (M.)

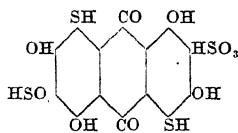
Durch Behandeln mit Alkalien werden die beiden Amidogruppen durch Oxygruppen ersetzt, und es entsteht die Dioxyanthrachrysondisulfosäure[5]

OH CO OH
OH HSO_3
HSO_3 OH
OH CO OH

Säurealizarinblau BB (M.)

identisch mit Alizarincyanin By (B.) oder Anthracenblau SWX (B.).

[1]) Ann. **159**, 217; **164**, 109.
[2]) D.R.P. 70803 (M.) III. 242.
[3]) D.R.P. 70806 (M.) III. 243.
[4]) D.R.P. 73684 (B.) III. 246.
[5]) D.R.P. 75490 (M.) IV. 337.

Reduziert man hingegen in alkalischer Lösung, so erhält man die Disulfhydroanthrachrysondisulfosäure [1])

SH CO OH / OH, HSO_3 / HSO, OH / OH CO SH

Säurealizaringrün G (M.) (vgl. Emeraldol) färbt ein reines Grün auf chromierte Wolle.

Über die Darstellung von Hexaoxy- und Pentaoxyanthrachinon von Anthrachryson aus vergleiche S. 541.

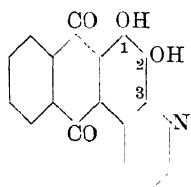
Zusammenfassend kann über die Gruppe der Anthracenblau und Alizarincyanine folgendes gesagt werden. Sie bilden eine ziemlich große Gruppe von Konkurrenzprodukten des Indigo und der echten Chromfarbstoffe. Gegenüber dem Indigo zeigen sie bessere Reibechtheit bei gleicher Lichtechtheit. Sie sind vollkommen walk- und pottingecht, haben aber nicht ganz die schöne „Blume" des Indigo und Cibablau (s. d.).

Die „Chromazoblau" sind z. T. ebenso echt, aber es fehlt die gleiche Reinheit, so daß man sie meist mit einem reinen Produkt überfärbt (Erioglaucin, Patentblau (!), Eriochromazurol B), oder man färbt auch auf Indigogrund, eine besonders in England beliebte, ausgezeichnete Methode. Auch sind in den letzten Jahren die Kupferazofarbstoffe und die Komplexchromazofarbstoffe (Neolanfarben; Fast purple) als neue Konkurrenten erschienen, so daß diese schönen Anthrachinonprodukte nicht mehr ganz die Bedeutung haben wie in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts und bis ca. 1910. Für viele Herrenartikel sind sie aber noch heute die einzig brauchbaren Farbstoffe. Die schwerlöslichen Anthracenblau (ohne Sulfogruppen) eignen sich für Stückfärberei, die leichtlöslichen S-Marken für die Apparatenfärberei. Erstere kommen als Pasten, letztere als Pulver in den Handel.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß diese Verbindungen im Grunde genommen nur deshalb technisch eine Rolle spielen, weil das Oleum durch die Indigosynthese der *B. A. S. F.* leicht zugänglich geworden ist (s. S. 437). Im Jahre 1880 wäre es beispielsweise gar nicht möglich gewesen, mit 90%igem Oleum zu arbeiten.

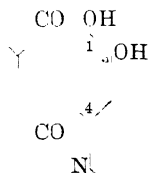
Die Gruppe des Alizarinblau [2]).

Anthrachinonchinoline.

CO OH / 1 2 OH / 3 / CO N

Alizarinblau

Alizarin-2-(β-)Chinolin, prächtige schwarzblaue Nadeln

Lösung in konz H_2SO_4 rotviolett
$\lambda = 602,1$; 558,0
522,7; 495,2
auf Zusatz von Borsäure oliv; Absorption im Ultraviolett

CO OH / 1 OH / 4 / CO N

Alizaringrün

Alizarin (1-(α-)Chinolin)

λ der S-Marke in konz. H_2SO_4
634,0; 583,5; 542,5

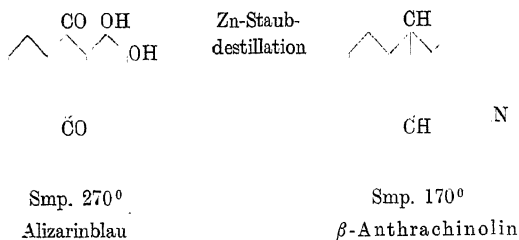
aus Benzol bräunlich-rote Nadeln; in konz. H_2SO_4 braunrot; in wenig Lauge blau; in viel Lauge grün. Das Amid aus Alizarinblau und NH_3 bis 200° schmilzt bei 255°.

[1]) D.R.P. loc. cit. und D.R.P. 77720 (M.) IV. 338.

[2]) Siehe besonders *R. Gnehm*: „Die Anthracenfarbstoffe", S. 86—98. woselbst eine sehr vollständige Zusammenstellung der Literatur gegeben ist.

Die Derivate des Anthrachinonchinolins haben heute in erster Linie wissenschaftliche Bedeutung, obschon einige davon besonders für den Kattundruck noch viel gebraucht werden. *Prud'homme*[1]) erhielt 1877 bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Alizarin und Nitroalizarin in Gegenwart von Glycerin neue Farbstoffe, welche von *Graebe*[2]) später genauer untersucht wurden. Er erkannte das Alizarinblau, das Einwirkungsprodukt von Glycerin auf β-Nitroalizarin, als 1.2-Dioxy-3-Anthrachinonchinolin, von der Formel:

CO OH — OH — CO — Zn-Staub-destillation — CH — CH — N

Smp. 270° Alizarinblau — Smp. 170° β-Anthrachinolin

Die Untersuchungen *Graebes* veranlaßten die *Skraup*sche Chinolinsynthese.

Theoretisch interessant ist eine zweite Darstellungsmethode von Alizarin- und Methylalizarinblau. Man geht aus von β-Amidoalizarin und verwendet an Stelle von Glycerin und Nitrokörpern, Acrolein oder Acetaldehyd[3]).

Aus Alizarin entsteht ebenfalls ein neuer Beizenfarbstoff (Dioxybenzanthron), der ohne technisches Interesse ist[4]).

Durch zahlreiche Untersuchungen, besonders von seiten *Bruncks*[5]), gelang es, den neuen Farbstoff technisch darzustellen. Er erregte sogleich großes Interesse bei den Kattundruckern, hatte aber nach *Gnehm* unter dem hohen Preise und der Konkurrenz des damals neuerschienenen Methylenblau zu leiden. Auch war die Lichtechtheit und die Reinheit der Nuance noch wenig befriedigend.

Durch viele Versuche ist es dann gelungen, die Fabrikation so zu verbessern, daß die Ausbeuten quantitativ geworden sind. Wichtig ist es, die Reaktion durch ganz allmählichen Zusatz des Glycerins zu mildern (Dauer gegen 2 Tage bei 175°); ferner verwendet man an Stelle von β-Nitroalizarin ein Gemisch von β-Nitro- und β-Amidoalizarin, oder auch nur β-Amidoalizarin und als Oxydationsmittel Nitrobenzol oder Arsensäure[6]).

Alizarinblau kommt als neutraler blauer 20%iger Teig in den Handel und dient zum Färben von chromgebeizter Baumwolle und Wolle. Wissenschaftlich und technisch hochinteressant ist, daß man das Alizarinblau verküpen kann und daß es Baumwolle blau anfärbt. Die erhaltenen Töne sind aber wenig echt, immerhin ist das Alizarinblau der erste künstliche Küpenfarbstoff.

Marken: Siehe *Gnehm*, *Schultz*.

Das Alizarinblau ist sehr schwer löslich, weshalb man es in löslichere Form überführte. Am einfachsten ist es, die „Bisulfitverbindung" darzustellen, indem man den wässerigen Teig so lange mit Natrium- (auch Ammonium-)bisulfit verrührt, bis er vollkommen gelöst ist[7]).

[1]) Bull. de la Soc. Ind. d. Mulhouse S. 493 (1877); A.P. 186 032.

[2]) Ber. **11**, 522, 1646 (1878); siehe *Skraup*; Ber. **29**. 703 (1896); Ber. **12**. 1416 (1879); Ann. **201**, 333.

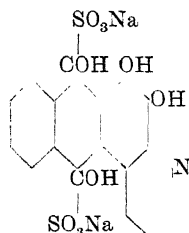
[3]) D.R.P. 62 703 (Orth) III. 247.

[4]) Ann. **201**, 347. Spektrum s. *Vogel*: Ber. **11**, 1371 (1878).

[5]) Ber. **11**, 522, 1646 (1878); *Gräbe*: Ber. **12**, 1416 (1879).

[6]) *Collin*: Bull. de la Soc. Ind. d. Mulhouse (1896); Ber. **29**, 708 (1896). D.R.P. 87 334 (*C. A. Knüppel*) IV. 1134 (1894).

[7]) D.R.P. 17 695 (Bad.) I. 168; D.R.P. 23 008 (Bad.) I. 169. *Gnehm*: S. 87.

SO_3Na
COH OH
OH
N
COH
SO_3Na

Alizarinblau S; braunrote Lösung, braunrotes Pulver

Das Alizarin S eignet sich wegen seiner ausgezeichneten Löslichkeit besonders gut zum Druck für Baumwolle. Sein Nickel-Zinklack zeichnet sich durch Lebhaftigkeit und gute Echtheiten aus[1]), weshalb er noch sehr viel gebraucht wird. Beim Dämpfen (Entwickeln, 70°) spaltet sich die schweflige Säure wieder ab, und es entsteht der Lack des ursprünglichen Farbstoffes. Alizarinblau ist der einzige vollkommen Meerwasser-echte Farbstoff und z. B. in Japan bei der Marine eingeführt.

Durch Sulfurieren des Alizarinblau entsteht eine Sulfosäure, es findet aber auch leicht Oxydation statt[2]) (*Bohn-Schmidt*). Dagegen erhält man aus den Sulfosäuren des Nitro- und Amidoalizarins Alizarinblausulfosäuren, welche aber gegenüber Alizarinblau S keinerlei Vorteile aufweisen; die diesbezüglichen Patente[3]) wurden fallen gelassen. Auch die Nitro- und Amidoalizarinblau[4]) scheinen nicht auf dem Markte zu sein, obschon das Amidoprodukt fast doppelt so starke, allerdings rotstichige Blau auf Chrombeize liefert[5]). Die sonstigen Eigenschaften entsprechen jenen des Alizarinblau.

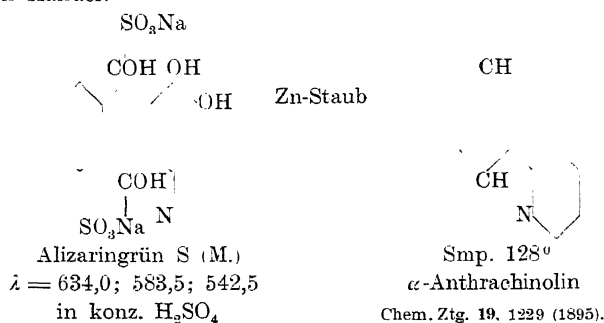
Verwendet man an Stelle des β-Nitroalizarins das α-Nitroprodukt oder das Amidoalizarin, so entstehen die dem Alizarinblau genau entsprechenden α-Chinoline[6]).

Sie färben ziemlich reine Grün, die etwas lebhafter als Coeruleïn, aber nicht echter sind. Besonders der Nickel-Zinklack des 1.2-Dioxy-4-Anthrachinonchinolins zeichnet sich durch ausgezeichnete Echtheiten und Lebhaftigkeit der Nuance aus.

Das Produkt, d. h. seine Bisulfitverbindung, kommt unter dem Namen Alizaringrün (S) in den Handel:

SO_3Na
COH OH
OH Zn-Staub CH
COH CH
SO_3Na N N

Alizaringrün S (M.)
$\lambda = 634,0;\ 583,5;\ 542,5$
in konz. H_2SO_4

Smp. 128°
α-Anthrachinolin
Chem. Ztg. **19**, 1229 (1895).

Hydroxylderivate des Alizarinblau und Alizaringrün.

Monohydroxylderivate der obengenannten Farbstoffe (= Trioxyanthrachinonchinoline) erhält man aus den Nitroflavopurpurinen und Nitroanthrapurpurinen. Einige davon sind im Handel und spielen im Druck eine kleine, aber wichtige Rolle.

Alizarinschwarz P und Alizarinschwarz S sind 6-Oxyalizarinblau, resp. dessen Bisulfitverbindung[7]). Sie liefern sehr echte Grau- bis Schwarztöne auf Chrombeize.

Die 7-Oxyderivate des β-Chinolins sowie die 6- und 7-Oxyderivate des Alizaringrüns scheinen nicht im Handel zu sein[8]). Sie geben ähnliche Nuancen wie Alizarinschwarz P.

[1]) 50% Ni + 50% Zn.
[2]) D.R.P. 46654 (Bad.) II. 111.
[3]) D.R.P. 50164 (By.) II. 118; D.R.P. 50708 (By.) II. 120.
[4]) D.R.P. 59190 (M.) III. 249 (1891)
[5]) *Gnehm*: S. 93.
[6]) D.R.P. 67470 (M.) III. 252 (1892).
[7]) D.R.P. 54624 (M.) II. 122.
[8]) Patente siehe *Gnehm*: S. 93; vgl. D.R.P. 70665 (M.) III. 253.

Höher oxydierte Anthrachinonchinoline.

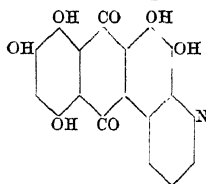
Durch Anwendung der *Bohn*schen Reaktion auf Alizarinblau und Alizaringrün entstehen höher oxydierte Anthrachinonchinoline.

Das Alizarinblau geht mit konz. Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure bei hoher Temperatur oder mit 60—80% Oleum bei gewöhnlicher Temperatur in höher oxydierte Produkte über.

So erhält man beim Behandeln von Alizarinblau mit Oleum von 23% ein Zwischenprodukt, das bei weiterer Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder Alkalien übergeht in das sog. Alizarinblaugrün, eine Monooxyalizarinblaumonosulfosäure. Dieses mit Monohydrat auf 130° erhitzt, liefert das Alizaringrün, eine isomere Monooxyalizarinblaumonosulfosäure [1]).

Aus dem Alizarinblaugrün mit konz Schwefelsäure bei 210° wird das Alizarinindigblau erhalten [2]), ein Trioxyalizarinblau im Gemisch mit Dioxy- und Monooxyprodukten.

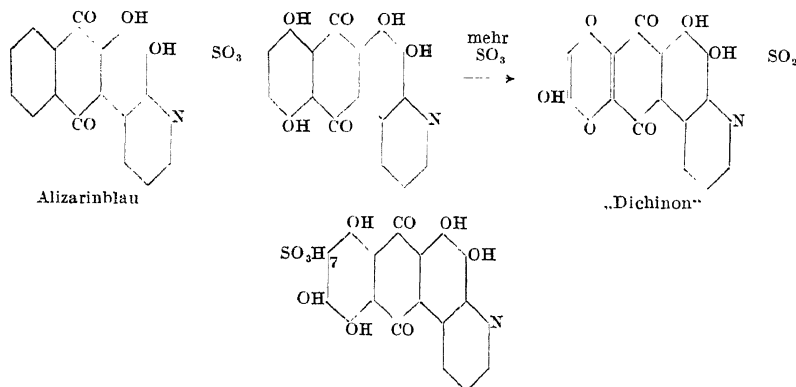
Das Alizarinindigblau wird technisch nach anderen Methoden dargestellt. So erhält man es aus Alizarinblau mit konz. Schwefelsäure und Borsäure bei 260° [3]), besser und reiner aber aus Alizarinblau mit 80% Oleum [3]) bei gewöhnlicher Temperatur während mehrerer Tage.

OH CO OH; OH; OH; OH CO; N

Alizarinindigblau S, SW (Die Handelsbezeichnungen sind verwirrend!)
(Im Handel nie rein, im Gemisch mit Dioxy- und Monooxyalizarinblau).

Das 1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon-β-Chinolin erhält man in quantitativer Ausbeute aus Nitroalizarinbordeaux mit der *Prud'homme-Skraup*schen Chinolinsynthese [4]), beide Verfahren sind gleichzeitig von *Bohn* und *Schmidt* unabhängig voneinander entdeckt worden.

Je nachdem man unter Zusatz von Borsäure arbeitet oder einen großen Überschuß von SO_3 anwendet, gelingt es, wie bei den Alizarincyaninen, 1 oder 2 oder 3 Hydroxylgruppen einzuführen. ZumSchluß entstehen die Dichinone und deren Sulfosäuren [5]):

CO OH; OH; CO; N — Alizarinblau — SO_3 → OH CO OH; OH; OH CO; N — mehr SO_3 → O CO OH; OH; OH; O CO; N — „Dichinon" — SO_2

OH CO OH; SO_3H 7; OH; OH; OH CO; N

welche mit SO_2 in die Trioxyalizarinblausulfosäure übergeführt werden [6]).

Die gleichen Reaktionen lassen sich mit dem Alizaringrün S durchführen, wodurch die α-Isomeren des Alizarinindigblau entstehen. Sie färben grünblau auf Chrombeizen und kommen unter verschiedenen Namen in den Handel. Da, je nach der Anzahl der OH-Gruppen, aus dem α- und dem β-Derivat Farbstoffe mit sozusagen identischen Eigenschaften entstehen, ist die Markenbezeichnung hier vollkommen ungeeignet, ein wissenschaftliches Bild zu geben.

Die Bedeutung dieser wissenschaftlich hoch interessanten Anthracenfarbstoffe ist heute, trotz ihrer hervorragenden färberischen Eigenschaften sehr gering, da die Anthracenblau und Alizarincyanine noch bessere Echtheiten aufweisen. Im Baumwolldruck werden sie wegen der guten Löslichkeit etwa verwendet (als Bisulfitverbindung).

---

[1]) D.R.P. 46654 (Bad.) II. 111; D.R.P. 47252 (Bad.) II. 116; Journ. f. prakt. Chem. 44 (?), 103.

[2]) D.R.P. 81961 (By.) IV. 275.

[3]) *Schmidt*: Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 43, 237; *Gräbe*: Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 43, 246; D.R.P. 58480 (By.) III. 250.

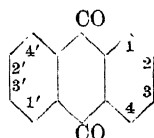
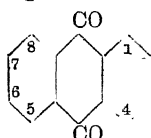
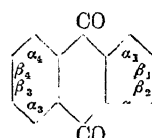
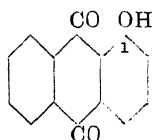
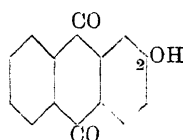
[4]) *Schmidt* und *E. Gattermann*: Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 44, 103.

[5]) *C. Gräbe*: Ber. 23, 3739 (1890) und 24, 2297 (1891); vgl. D.R.P. 68113 (By.) III. 219; D.R.P. 171836 (B.) VIII. 338.

[6]) *C. Gräbe* und *Philipps*: Ann. 276, 21.

Einige Oxyderivate des Anthrachinons.

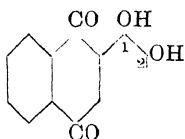
Diese Zusammenstellung benützt z. T. die Tafel von *Winther*: II, 636ff., und die Angaben von *Formánek* (Berlin 1908).

Stellungsbezeichnungen:

selten — neue Bezeichnung — veraltet

1. Monooxyderivate.

Smp. 190°, orange Nadeln	Smp. 302°, gelbe Blättchen
1-Oxyanthrachinon	2-Oxyanthrachinon
Erythrooxyanthrachinon	β-Oxyanthrachinon
α-Oxyanthrachinon	auch Metaoxyanthrachinon
Acetylderivat Smp. 178°	Acetylderivat Smp. 159°

Man erhält beide Monooxyanthrachinone durch Erhitzen der α- resp. β-Anthrachinonsulfosäure auf ca. 190° mit Kalkmilch (auch Soda). D.R.P. 106505 (M.) V. 275; D.R.P. 197649 (By.) IX. 679; D.R.P. 172642 (By.) VIII. 238; Ber. **36**, 4197 (1903). Ferner entsteht 1-Oxyanthrachinon aus Nitroanthrachinon nach der Pyridinmethode (s. S. 97). D.R.P. 145238 (By.) W. II. 724, VII. 188 und Kalkmethode D.R.P. 158891 (By.) VIII. 253.

2. Dioxyanthrachinone.'

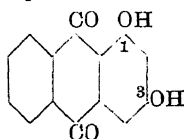
Es sind theoretisch 10 Isomere denkbar, welche alle dargestellt werden. Verschiedene sind technisch bedeutend.

1. Alizarin (1.2-Dioxyanthrachinon):

λ = 610,8, **566,5**, 527,6 in KOH;
= 624,9, **578,2**, 537,1 in C_2H_5OH + KOH;
= 540,5 (?), **497,0**, 464,0 in H_2SO_4;
= 617,5 (?), 569,5 (?), **500,0**, 466,3 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Diacetat Smp. 184°

Smp. 290°; orangerote Nadeln von oft prachtvoller Ausbildung. Fein verteilt gelbes, schwachgefärbtes Pulver. Darstellung S. 524ff.

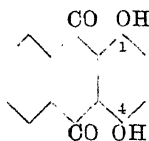
Typischer Beizenfarbstoff. Farbe der „Lacke" S. 531.

2. 1.3-Dioxyanthrachinon (Purpuroxanthin, Xanthopurpurin):

gelbrote Nadeln, Smp. 263—264°; Diacetat Smp. 184°

Ohne technische Bedeutung. Aus Purpurin durch Reduktion mit Hydrosulfit in ammoniakalischer Lösung. D.R.P. 212697 IX. 691 (1907). Im Krapp enthalten. Literatur

Rupe: I, 214. Auch aus Benzoesäure und sym. Dioxybenzoesäure erhalten. Ann. **240**, 266 und *Plath*: B. Ber. **9**, 1204 (1876) aus Purpurin und Zinnoxydulnatron. Oxydiert sich in alkalischer Lösung zu Purpurin. Ann. d. ch. et phys. (5) **18**, 224.

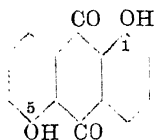
3. 1.4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin):

CO OH (1) / CO OH (4)

λ = **596,1**, 553,7, 517,7 in KOH;
= 516,0, 502,1, **484,4**, 468,8, 453,9 in C_2H_5OH;
= **608,1**, 565,4, 529,4 in $C_2H_5OH + KOH$;
= **548,3**, 509,6, 476,4 in H_2SO_4;
= **547,5**, 508,8, 475,5 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Diacetat Smp. 200°

Smp. 194°, hellorangerote Nadeln. Bildet keine richtigen Metallacke. Sehr wichtiges Ausgangsmaterial für viele saure Anthrachinonfarbstoffe. Darstellung s. S. 501.

4. 1.5-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin):

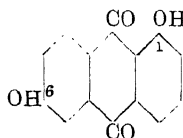
CO OH (1) / OH (5) CO

λ = 570,7, 557,7, **528,5**, 517,7, 487,1 in H_2SO_4;
= 570,7, 555,0, **528,5**, 515,2, 491,3, 459,5 (?) in $H_2SO_5 + B^2O_3$.

Diacetat Smp. 244—245°

Smp. 280°, Schöne gelbe glänzende Blättchen. Wichtiges Ausgangsmaterial für blaue und grüne Säurefarbstoffe. Darstellung nach der Pyridinmethode (s. S. 497) aus 1.5-Dinitroanthrachinon, besser aus 1.5-Anthrachinondisulfosäure mit Kalkmilch bei 180—190° (D.R.P. 170108)! Bildet keine Metallacke.

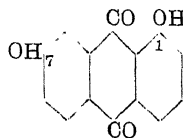
Historisches: Ber. **11**, 1176 (1878); **11**, 1610, 1613 (1878); **12**, 1287 (1879).

5. 1.6-Dioxyanthrachinon:

CO OH (1) / OH (6) / CO

Diacetat Smp. 205°; Dibenzoat Smp. 210°

Smp. 272°, orangegelbe Nadeln. Darstellbar nach der „Kalkmethode" s. *Frobenius* und *Hepp* und *E. Wedekind & Co.*: Ber. **40**, 1048 (1907). D.R.P. 202398 (Wed.) IX. 671 (1903). Technisch ohne Bedeutung, keine Metallacke.

6. 1.7-Dioxyanthrachinon („Metabenzdioxyanthrachinon"):

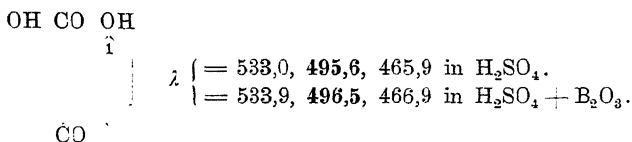
CO OH (1) / OH (7) / CO

Diacetat Smp. 198—199°

Smp. 292—293°, gelbeNadeln. D.R.P. 202398 (Wed.) IX. 671, wie 1.6-Derivat. Darstellung auch aus m-Oxybenzoesäure neben 2.6- und 1.5-Derivat oder aus der *β-Claus*schen Säure nach Ber. **40**, 1048 (1907); Ann. **170**, 100; Ber. **9**, 946 (1876); **10**, 1225 (1877); Ann. **280** (1); Ber. **11**, 969 und 1176 (1878).

7. 1.8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin):

OH CO OH

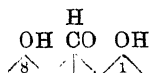
λ { = 533,0, **495,6**, 465,9 in H_2SO_4.
{ = 533,9, **496,5**, 466,9 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

CO

Diacetat Smp. 227—232°

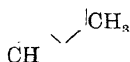
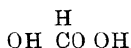
Smp. 191°, rote Nadeln. Man erhält das Chrysazin nach den gleichen Methoden wie Anthrarufin. Als Abführmittel von *Bayer* in den Handel gebracht. Istizin! Dosis 0,1 gr.

Die aus dem 1.8-Derivat herstellbaren Farbstoffe sind praktisch jenen aus 1.5-Dioxyanthrachinon identisch, nur sind die zu erhaltenden Ausbeuten meistens etwas geringer.

Das Reduktionsprodukt, das 1.8-Dioxyanthranol

H
OH CO OH
8 1
H

Handelsname des Anthranols (Anthron?) Cingolin Dermatologisches Mittel. Gegen Flechten und Haarausfall.

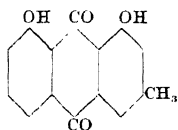
ist die Grundsubstanz des Chrysarobins, des 3-Methyl-1.8-Dioxyanthranols:

H
OH CO OH
CH_3
CH

Diacetat Smp. 216°

Chrysarobin oder Chrysaphanolanthranol

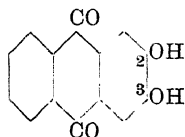
Smp. 202—203°, zitronengelbe Blättchen. Im offizinellen Chrysarobin resp. Araroba-pulver. Abführmittel.

Durch Oxydation entsteht daraus die Chrysophansäure 3-Methyl-1.8-Dioxyanthrachinon

OH CO OH
CH_3
CO

goldgelbe Nadeln. Smp. 193—194°
Liebermann: Ber. 8. 1102 (1875).

Findet sich vor im Rhabarber, Frangula und Kreuzdorn als Glucosid (vgl. Alizarin) und wirkt ebenfalls abführend. Über die erste Synthese vgl. *Eder*[1]).

8. 2.3-Dioxyanthrachinon (Hystazarin):

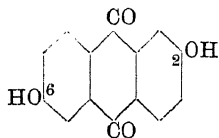
CO
2 OH
3 OH
CO

Diacetat Smp. 206—207°

Smp. > 260°, Zersetzung! orangegelbe Nadeln. Darstellbar aus Phthalsäure und Brenzcatechin (neben Alizarin). Technisch ohne Bedeutung, theoretisch interessant, weil

[1]) ***Robert Eder***: Archiv für Pharmak. (1915) und Helv. V. 17; VI. 419. ***Tschirch***: Pharmakognosie S. 1361 u. ff.

es schwach gefärbte Metallacke bildet. Literatur: Ber. **7**, 972 (1874); **8**, 152 (1875); **18**, 2145 (1885); **20**, 3144 (1887); **21**, 2501 (1888); **28**, 118 (1895); **34**, 1562 (1901); **35**, 1490 (1902). Der Monomethyläther findet sich in der Chaywurzel: *Rupe*: I, 225.

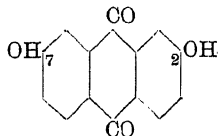
9. 2.6-Dioxyanthrachinon (Anthraflavinsäure):

CO
OH (2)
HO (6)
CO

Diacetat Smp. 228°

Smp. > 330°, gelbe Nadeln. Technisch neuerdings von Bedeutung, bildet keine Metallacke. Gibt bei der energischen Oxydationsschmelze Flavopurpurin. Siehe S. 535.

D.R.P. 194955 (Wed.) 692 (1906). *E. Wedekind & Co.* IX. 692; D.R.P. 106505 (H.) V. 275; D.R.P. 205097 (By.) IX. 693 (1907) und D.R.P. 223103 (By.) IX. 1196; siehe S. 535. Erweco-Säurealizarinblau vgl. Ber. **4**, 359 887 (1871); **8**. 1628 (1875); **9**, 379 (1876); **10**, 1033 (1877); D.R.P. 167699 (M.) VIII. 266 (aus 2.6-Dinitroanthrachinon) D.R.P. 249368 (By.) XI. 586.

10. 2.7-Dioxyanthrachinon (Isoanthraflavinsäure).

CO
OH (7) OH (2)
CO

Diacetat Smp. 195° (sintert bei 175°)

Smp. 330° (*Auerbach*), gelbe Nadeln. D.R.P. 106505 (M.) V. 275; D.R.P. 167699 (M.) VIII. 266 (aus 2.7-Dinitroanthrachinon). Geht leichter als das 2.6-Derivat in das Anthrapurpurin über. Ohne Bedeutung. Vgl. Ber. **8**, 1628 (1875); **9**, 379 (1876); **15**, 1040 (1882).

Über Absorptionsspektra einiger Dioxyanthrachinone vgl. *R. Meyer*: Ber. **46**, 90 (1913); *Balby*: Soc. **89**, 511 und besonders *Formánek*.

Trioxyanthrachinone.

Von den 14 Isomeren sind nicht alle mit Sicherheit erkannt. Interessant sind folgende Trioxyanthrachinone:

1. 1.2.3-Trioxyanthrachinon (Anthragallol, Anthracenbraun, Anthragallussäure):

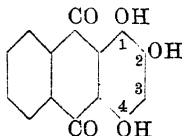
CO OH
OH (2)
OH (3)
CO

λ = 574,5, **525,6**, 486,4, 456,6 in H_2SO_4;
= 577,7, **528,1**, 488,2, 456,1 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Triacetat Smp. 181—182°

Smp. 310°, braungelbe schöne Nadeln. Darstellung aus Benzoesäure und Gallussäure; s. S. 536. Lackbildend, wichtigster brauner Chrombeizenfarbstoff.

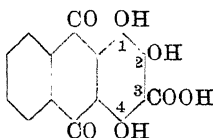
2. 1.2.4-Trioxyanthrachinon (Purpurin):

CO OH (1)
OH (2)
(3)
(4)
CO OH

λ = **546,7**, 508,9, 477,7 in KOH;
= 521,1, **485,5**, 455,5 in C_2H_5OH;
= **550,7**, 512,8, 481,5 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 559,9, 520,4, 489,2 in H_2SO_4;
= 558,5, **512,0**, 478,9 in $H_2SO_4 + B_2O_3$;

Triacetat Smp. 192—193°

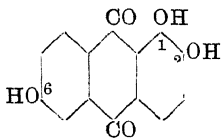
Smp. 256° (wasserfrei), prachtvolle rote Nadeln. Technisch von ziemlich großer Bedeutung, dient als Ausgangsmaterial für Chinizarin, s. S. 501 u. Alizarinblauschwarz s. S. 534. Löslich in Alaunlösung und in Kalkmilch; mäßig in heißem Wasser; im Krapp vorhanden.

2a. Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin).

CO OH
1 2 OH
3 COOH
4
CO OH

Smp. 222—224°, rote Blättchen (beim Acetylieren entsteht Purpurin). Im Krapp vorhanden. Tonerdelack wie Eosin! Künstlerfarbe. Siehe S. 537.

D.R.P. 260765 (By.) XI. 591 (1911); D.R.P. 272301 (By.) XI. 592 (1913).

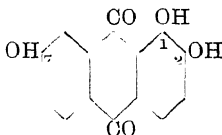
3. 1.2.6-Trioxyanthrachinon (Flavopurpurin):

CO OH
1 2 OH
HO 6
CO

= 594,8, **551,0**, 512,8 in KOH;
= 601,0, **557,0**, 518,5 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 531,2, **490,2**, 457,8 in H_2SO_4;
= 534,8, **492,3**, 556,6 (?) in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Triacetat Smp. 195—196°

Smp. 360° (Sdp. 459°), goldgelbe Nadeln. Darstellung s. S. 530 und 535. Lösliches Kalksalz. Trennungsmethode von *Illjinsky* (!) s. S. 530. Von Bedeutung im Kattundruck Vgl. Ber. **9**, 679 (1876).

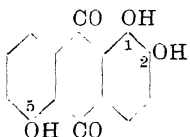
4. 1.2.7-Trioxyanthrachinon (Anthrapurpurin, Isopurpurin):

CO OH
OH 7 1 2 OH
CO

= 605,8, **561,8**, 523,0 in KOH;
= 610,8, **567,0**, 527,6 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 548,5, **508,8**, 478,3 in H_2SO_4;
= 687,0, **512,6**, 479,3, 448,9 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Triacetat Smp. 224°

Smp. 369° (Sdp. 462°), rotorange Nadeln. Darstellung siehe Flavopurpurin. Vgl. Ber. **9**, 679 (1876).

5. 1.2.5-Trioxyanthrachinon (Alizarinbrillantbordeaux R, Oxyanthrarufin):

CO OH
1 2 OH
5
OH CO

λ {
= 619,5, **573,2**, 533,5 in KOH,
= 631,5, **583,0**, 541,1 in $C_2H_5OH + KOH$;
= **636,0**, 582,5, 538,5 (?), **505,8** in H_2SO_4;
= 640,4, **587,0**, 512,8 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

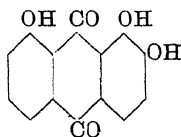
Triacetat Smp. 228°

Smp. 278°, rote Nadeln (subbl.). Darstellung aus Alizarin mit Oleum und Borsäure. *R. E. Schmidt*: Bull. de la Soc. Ind. d. Mulhouse (1914).

D.R.P. 195028 (M.) VIII. 1361; D.R.P. 156960 und 178631 (By.) VIII. 254ff.; D.R.P. 196980 (M.) IX. 691.

Vgl. Ber. **11**, 1613 (1878); Ber. **12**, 1287 (1879). D.R.P. 210863 (Wed.) IX. 688.

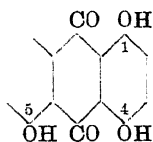
6. 1.2.8-Trioxyanthrachinon (Oxychrysazin):

OH CO OH
OH
CO

= 618,0, 570,7, **534,0**, 498,5 in KOH;
= **631,1**, 583,0, **540,5**, 505,5 in $C_2H_5OH + KOH$;
= **549,5**, 510,0, 478,3 in H_2SO_4;
= **594,3**, 548,9, 514,4 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Triacetat Smp. 219°

Smp. 239—240°, rote Nadeln (subbl.). Literatur wie für Oxyanthrarufin.

7. 1.4.5-Trioxyanthrachinon:

```
      CO  OH
  \/\/\/1\
   |  |  |
  \5/\/\4/
   OH CO OH
```

λ = 598,8, **553,7**, 516,3 in KOH;
= 526,7, 512,8, **492,5** 478,9, 462,0 in C_2H_5OH;
= 611,7, **560,7**, 521,3 in $C_2H_5OH + KOH$;
= **584,2**, 539,1, 497,7 in H_2SO_4;
= **595,6**, 550,5, 511,3 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

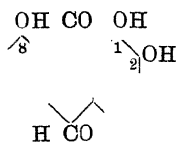
Die Trioxyanthrachinone 1.4.8; 1.4.6 und 1.4.7 werden mit Ausnahme der 1.4.8-Derivate kaum verwendet. Siehe Alizarinbrillantcyaningrün, S. 523.

1.4.5: D.R.P. 161026 (By.) VIII. 256; D.R.P. 163041 (By.) VIII. 257.
1.4.6: Ann. **411**, 315; Soc. **40**, 404.

Tetraoxyanthrachinone.

Es sind 32 Isomere denkbar, von denen wenige genauer bekannt sind (s. *Winther*: II, 639). Technisch interessant sind

1. 1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon (Alizarinbordeaux, Chinalizarin):

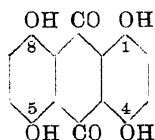
```
OH CO  OH
/8      1\2OH
  \/\
H  CO
```

λ = **587,0**, 543,5, 506,4 (?) in KOH;
= 530,7, 517,0, **490,2**, 461,4 in C_2H_5OH;
= [649,7, 634,1], **490,1**, 546,5 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 637,7, **573,2**, 530,3, 492,0 in H_2SO_4;
= 635,4, **590,9** in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Tetraacetat Smp. 201°

Smp. > 275°, dunkelrote Nadeln. Darstellung s. S. 542. Dient auch zur Darstellung des Alizarinindigblau und Alizarinviridin, S. 522/556. Erstmals erhalten aus Opiansäure bzw. Hemipinsäure und Hydrochinon. *Liebermann*: Ann. **240**, 297.

Es hat keine große Bedeutung.

2. 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon:

```
 OH CO OH
 /8\/\/1\
 |  |  |
 \5/\/\4/
 OH CO OH
```

λ = **620,7**, 574,0, 533,9 in KOH;
= **558,0**, 543,9, **519,7**, 507,1, 485,6, 475,1 in C_2H_5OH;
= **636,4**, 617,1, **584,2**, 567,5, 539,9, 526,2 in H_2SO_4;
= **637,7**, 618,3, **585,5**, 568,7, 541,1, 527,4 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

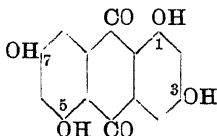
Tetraacetat Smp. > 250° (Zersetzung)

Smp. 246°, braune Nadeln. Aus Chrysazin mit SO_3; Borsäure, HgO und Nitrit, S. 504. Vgl. Ber. **45**, 1361 (1912).

D.R.P. 162035 (By.) VIII. 253; D.R.P. 119756 (By.) VI. 345; D.R.P. 125579 (By.) VI. 335.

Man erhält das 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon auch aus 4.8-Diamidoanthrarufin durch gelinde Oxydation mit MnO_2 in konz. Schwefelsäure, Hydrolyse des Chinonimins und Reduktion z. B. mit SO_2. Die Verbindung heißt auch Dichinizarin. Das Spektrum ist prachtvoll, charakteristisch: Lösung in konz. H_2SO_4: grünblau; $+ B_2O_3$: grüner.

3. 1.3.5.7-Tetraoxyanthrachinon (Anthrachryson):

```
       CO  OH
OH7/\/\/1\
   |  |  |
  \5/\/\3/OH
   OH CO
```

λ = **504,8**, 472,0 in H_2SO_4;
= **512,8**, 478,3 in $H_2SO_4 + B_2O_3$;
= 449,5 und einseitig im Violett in $C_2H_5OH + KOH$.

Tetraacetat Smp. 253°

Smp. > 360°, gelbrote Nadeln. Aus sym. Dioxybenzoesäure durch Wasserentzug mit 4 Teilen konz. H_2SO_4 bei 140° [1]). Geht mit SO_3 augenblicklich in Alizarincyanin über [2]).

[1]) *Barth*: Ann. **159**, 217; **164**, 109. [2]) Siehe S. 541 und D.R.P. 68123 (By.) III. 222.

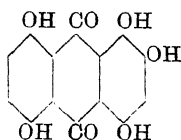
Penta- und Hexaoxyanthrachinone.

Es sind 12 Penta- und 6 Hexaoxyanthrachinone denkbar, von denen wenige genauer charakterisiert sind.

Prinzipiell unterscheidet man solche Derivate, welche die Alizarinstellung, und solche, welche die Anthragallol- (Hystazarin-) stellung aufweisen. Erstere sind allein interessant. Immerhin seien erwähnt:

A. Pentaoxyanthrachinone.

1. 1.2.4.5.8-Pentaoxyanthrachinon.

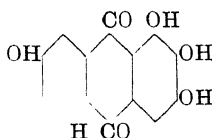
OH CO OH
OH
OH CO OH

= **581,7**, 538,7, 502,4 in KOH;
= **559,2**, 545,3, **520,2**, 507,7, 485,9, 475,5 in C_2H_5OH;
= **587,0**, 543,9, 507,4 in $C_2H_5OH + KOH$;
= **633,2**, 583,0, 538,5 in H_2SO_4;
= **629,8**, 577,0, 532,5 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Alizarin Cyanin R, bronzefarbene Blättchen, vgl. S. 544.

Darstellung aus Alizarinbordeaux mit Oleum.

Journ. f. prakt. Chem. (2) **43**, 237 und 250; D.R.P. 62018 (By.) III. 212; D.R.P. 66153 (By.) III. 215; D.R.P. 68114 (By.) III. 220.

2. 1.2.3.5.7-Pentaoxyanthrachinon.

CO OH
OH OH
OH
H CO

Smp. > 360°, gelbrote Nadeln

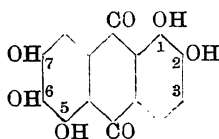
Tetraacetat, Smp. 229°.

Entsteht bei der Kondensation von symmetrischer Dioxybenzoesäure und Gallussäure[1]. Hat keine technische Bedeutung.

Ferner sei erwähnt das 1.2.4.5.6- und das 1.2.4.7.8-Pentaoxyanthrachinon[2].

B. Hexaoxyanthrachinone.

1. 1.2.3.5.6.7-Hexaoxyanthrachinon (Rufigallussäure).

CO OH
OH 7 1 2 OH
OH 6 5 3
OH CO

λ = **572,5**, 530,3, 457,0, 432,0 (?) in H_2SO_4;
Smp. 250°, gelbrote Nadeln

Acetylderivat, Smp. 282—283°.

Die Rufigallussäure findet sich immer im Anthracenbraun. Darstellung aus Gallussäure und konzentrierter Schwefelsäure, siehe auch S. 536.

Penta- und Hexaoxyanthrachinone, in denen keine OH-Gruppen in 2.3-Stellung (= 6.7) vorhanden sind, färben auf Chrombeize violette bis blaue Lacke, die technisch von großer Bedeutung sind. Siehe S. 544.

[1]) Ber. **19**, 751 (1886).
[2]) D.R.P. 111919 (M.) V. 270; D.R.P. 64418 (By.) III. 205 und Journ. f. prakt. Chem. (2) **43**, 242.

Wichtig sind:

2. 1.2.4.5.7.8-Hexaoxyanthrachinon.

Dioxy-Dializarin aus Anthrapurpurin oder 1.8-Dinitroanthrachinon nach der Reaktion von Bohn-Schmidt:

OH CO OH
OH 8 1 OH
7 2
5 4
OH CO OH

λ = (611,0), **568,2**, 550,5, **527,8**, 512,0, 492,3, 480,0 in C_2H_5OH;
= (661,5), **584,3**, 540,5, 502,4 in H_2SO_4;
= **649,5**, 593,5, 506,4 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

oder Alizarinhexacyanin

D.R.P. 64418 (By.) III. 205; D.R.P. 66153 (By.) III. 215; D.R.P. 105567 (By.) V. 277; vgl. D.R.P. 103988 (By.) V. 266.

Diese Verbindung ist immer auch in kleinen Mengen, im Hexaoxyanthrachinon aus Alizarinbordeaux, dem gewöhnlichen Hexacyanin enthalten, loc. cit.

3. 1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon.

Alizarincyanin aus Flavopurpurin

OH CO OH
8 1 OH
2
OH
5 4
OH CO OH

= **546,3**, 533,5, 521,3, **508,7**, 496,9, 486,7, 475,9, 465,5 in C_2H_5OH;
= **603,0**, 588,3, **555,9**, 542,5, 513,6 in H_2SO_4;
= **599,7**, 550,7, 506,4 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Smp. über 320°, dunkelgrüne Krystalle (Nadeln)

Die Darstellung dieser Verbindungen ist auf S. 551 eingehend geschildert.

Die Disulfosäure des Alizarincyanins erhalten aus Dinitroanthrachinon (1.5 und 1.8) ist nie ganz einheitlich; sie bildet mit andern Produkten gemischt das

4. Alizarincyanin S; Anthracenblau SRW usw. S. 551.

OH CO OH
HO_3S 7 8 1 2 OH
OH 6 5 4 3 SO_3H
OH CO OH

λ = 549, 535,5, 510,0, 499,0, 476,0 in Wasser

Marke SW

Noch höher oxydierte Anthrachinone sind bekannt, sie haben keine Bedeutung. Hierher gehört die sogenannte Oxy-Rufigallussäure (D.R.P. 62531), die man nach den dortigen Angaben aus Rufigallussäure mit 80%igem Oleum bei 40° C erhalten soll, und das Oktaoxyanthrachinon [*Georgievics*: M. 32 (347)] aus Hexaoxyanthrachinon durch Oxydation mit Monohydrat, Hg und Borsäure, goldglänzende Krystalle. Oktaacetylverbindung. Smp. 200° (Zersetzung).

Bei der energischen Oxydation des Anthrachinons mit SO_3 + Borsäure (evtl. + MnO_2) entstehen die reaktionsfähigen Di-Chinone, z. B.

4. CO CO OH
8 1 OH
4
O CO OH

Chinon des „Pentacyanins“, S. 545.

Interessant ist, daß sie auch entstehen beim Durchleiten von Luft durch eine alkalische Lösung von Penta- oder Hexaoxyanthrachinon, loc. cit.

Derartige Moleküle addieren alle möglichen Radikale (H_2SO_3, Anilin usw.) und geben neue Farbstoffe, z. B. S. 545

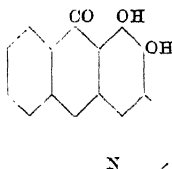
OH CO OH
HO_3S OH
OH
OH CO OH

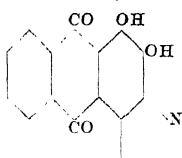
Monosulfo-Alizarinhexacyanin (Alizarincyanin RS-Marken)

Es ist klar, daß aus den Oxyderivaten die Alkylester herstellbar sind, ferner deren Sulfosäuren, Chlor Brom, Jod und Nitroderivate, Amido, Sulfoamido und viele andere Umwandlungsprodukte, so daß die Zahl der neuen (technisch allerdings unwichtigen) Verbindungen fast unübersehbar ist (siehe u. a. *Winther* II, 644 ff.).

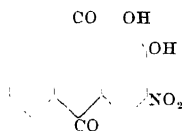
Es sind an passender Stelle einige der interessantesten Zwischenprodukte und Farbstoffe besprochen [1]).

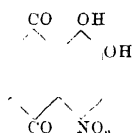
Alizarinchinoline.

1. α-Alizarinchinolin, Alizaringrün S.

= **567,5**, 526,9, 491,9 in KOH;
= 578,3, **535,3**, 497,3 in neutraler Lösung;
= 588,8, **545,5**, 507,0 in C_2H_5OH;
= **576,0**, 530,5, 494,7 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 597,7, 551,5, **516,8**, 487,7 in H_2SO_4;
= 660,0, **603,0**, starke einseitige Abs. in Blau u. Violett in $H_2SO_4 + B_2O_3$;
= **633,8**, 583,3, 542,5 in H_2SO_4 für Alizaringrün S, Teig (B.). Bisulfitverb.

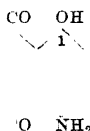
2. β-Alizarinchinolin, Dioxyanthrachinonchinolin, Alizarinblau.

= **675,0**, 617,7, 579,5 (?) in KOH;
= **690,6**, 632,1, 580,7 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 604,4, **560,7**, 524,0, 492,7 in H_2SO_4;
= 578,0, starke einseitige Abs. in Blau und Grün in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

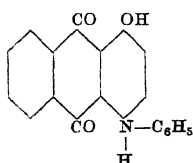
Nitroalizarine.

1. 3-Nitroalizarin, 3-Nitro-1.2-Dioxyanthrachinon, Alizarinorange.

λ = 577,7, **533,7**, 494,0 in KOH; in Alkohol und H_2SO_4 keine scharfen Absorptionsspektren.

2. 4-Nitroalizarin, 4-Nitro-1.2-Dioxyanthrachinon.

= 601,9, **557,0**, 519,5 in KOH;
= 564,7, 525,8 in C_2H_5OH einseitig im Blau und Violett;
= 609,6, **564,7**, 526,7 in $C_2H_5OH + KOH$;
mit H_2SO_4 undeutliche Streifen in Blau und Grün.

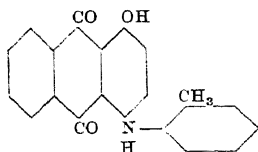
Aminooxyanthrachinon.

1. 4-Amino-1-Oxyanthrachinon.

= **590,7**, 548,5, 511,2 in KOH;
= 570,2, **529,4**, 493,0 in C_2H_5OH;
= **602,7**, 559,4, 521,7 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 601,9, **562,5**, 522,2 in H_2SO_4;
λ = **571,2**, 528,3, 486,0, 455,0 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

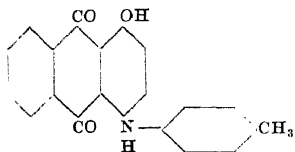
2. 4-Phenylamino-1-Oxyanthrachinon.

λ = 588,6, **546,5**, 508,3 in C_2H_5OH;
= **631,5**, 583,2, 541,1 in $C_2H_5OH + KOH$;
= **585,0**, 540,5 in H_2SO_4;
= **592,7**, 546,5, 506,4 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

[1]) Über Färbevermögen von Oxy- und Polyoxyanthrachinonen vgl. *Georgievics*: M. **32**, 327, 347; Z. f. F. u. T. Ch. **I**, 623; Z. f. F. u. T. Ch. **1905**, 185.

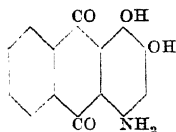
3. 4-o-Tolylamino-1-Oxyanthrachinon.

CO OH / CO N H / CH_3

= **583,5**, **542,0**, 504,0 in C_2H_5OH;
= **628,2**, 579,5, 538,0 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 586,5, **541,5** in H_2SO_4;
= **591,5**, 545,3, 505,0 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

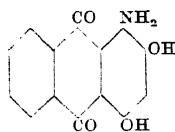
4. 4-p-Tolylamino-1-Oxyanthrachinon.

CO OH / CO N H / CH_3

λ = 587,5, **546,5**, 509,0 (?) in C_2H_5OH;
= **632,4**, 583,3, 541,5 in $C_2H_5OH + KOH$;
= **587,0**, 542,5 in H_2SO_4;
= **592,2**, 545,9. 505,6 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

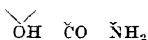
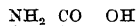
5. 4-Amido-1,2-Dioxyanthrachinon.

CO OH OH / CO NH_2

λ = **559,2**, 519,9, 486,4 in KOH;
= 564,0, **523,5**, 488,5 in C_2H_5OH;
= **567,7**, 527,6, 491,7 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 560,3, 515,2, 485,0 in H_2SO_4;
= 569,5, **526,7**, 489,0 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

6. 1-Amido-2,4-Dioxyanthrachinon.

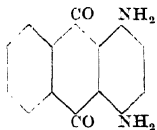
CO NH_2 OH / CO OH

= 545,9, **510,4**, 480,7 in KOH;
= 552,8, **515,2**, 482,5 in C_2H_5OH;
= 555,5, **520,6**, 487,8 in $C_2H_5OH + KOH$;
= **550,4**, 510,5, 480,5 450,0 in H_2SO_4;
= 552,6, 511,7, 477,0, 448,0 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

7. 4.8-Diamino-1,5-Dioxyanthrachinon.

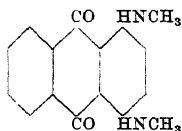
NH_2 CO OH / OH CO NH_2

λ = [626,1, 609,9], [577,7, 562,9], [536,0, 524,0] in C_2H_5OH;
= **641,4**, 591,0, 547,5 in $C_2H_5OH + KOH$;
= 617,7, 568,0, 523,0 in $H_2SO_4 + B_2O_3$;
einseitig im Blauviolett in H_2SO_4.

Aminoanthrachinone.

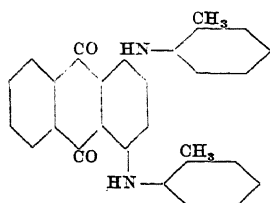
1. 1.4-Diaminoanthrachinon.

CO NH_2 / CO NH_2

λ = **595,6**, 551,3, 512,7 in C_2H_5OH;
= [**584,5**, 568,2], [537,3, 526,7], [497,0, 492,4] in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

2. 1.4-Dimethyldiaminoanthrachinon.

CO $HNCH_3$ / CO $HNCH_3$

λ = **644,5**, 595,1, 550,5 in C_2H_5OH;
= [624,9, 602,5], [572,0, 552,8], [526,7, 509,6] in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

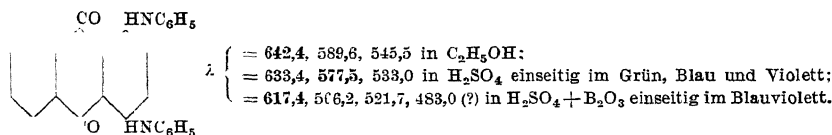
3. 1.4-Di-o-Tolyldiaminoanthrachinon.

CH_3 / CO HN / CO / CH_3 / HN

= **638,7**, 585,7, 543,1 in Äthylalkohol;
= **634,4**, **578,2**, 533,4 in H_2SO_4;
= [**618,0**, 600,2], [567,0, 551,5], [523,0, 512,8] in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

4. 1.4-Diphenyldiaminoanthrachinon.

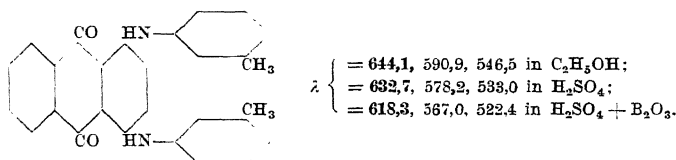
CO HNC_6H_5

CO HNC_6H_5

λ = **642,4**, 589,6, 545,5 in C_2H_5OH;
= 633,4, **577,5**, 533,0 in H_2SO_4 einseitig im Grün, Blau und Violett;
= **617,4**, 566,2, 521,7, 483,0 (?) in $H_2SO_4 + B_2O_3$ einseitig im Blauviolett.

5. 1.4-Di-m-Tolyldiaminoanthrachinon.

CO HN— CH_3

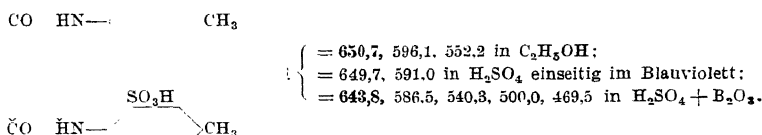
CO HN— CH_3

λ = **644,1**, 590,9, 546,5 in C_2H_5OH;
= **632,7**, 578,2, 533,0 in H_2SO_4;
= **618,3**, 567,0, 522,4 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

6. 1.4-Di-o-Sulfo-p-Tolyldiaminoanthrachinon.

CO HN— CH_3

SO_3H

CO HN— CH_3

λ = **650,7**, 596,1, 552,2 in C_2H_5OH;
= 649,7, 591,0 in H_2SO_4 einseitig im Blauviolett;
= **643,8**, 586,5, 540,3, 500,0, 469,5 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

7. 1.4-Tetraäthyldiamidodiphenyldiaminoanthrachinon.

CO HN— $N(C_2H_5)_2$

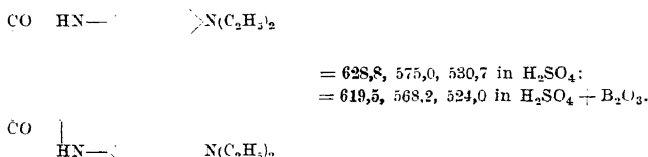
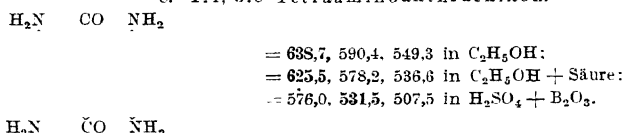
CO HN— $N(C_2H_5)_2$

= **628,8**, 575,0, 530,7 in H_2SO_4;
= **619,5**, 568,2, 524,0 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

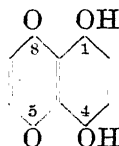
8. 1.4, 5.8-Tetraaminoanthrachinon.

H_2N CO NH_2

H_2N CO NH_2

= **638,7**, 590,4, 549,3 in C_2H_5OH;
= **625,5**, 578,2, 536,6 in C_2H_5OH + Säure;
= 576,0, **531,5**, 507,5 in $H_2SO_4 + B_2O_3$.

Oxyketonfarbstoffe.

Die Naphthazaringruppe[1]).

Das Naphthazarin = Dioxynaphthochinon 1.4.5.8:

Naphthazarin
dunkelbraunrote Nadeln
Smp. — subl.
Diacetylprodukt; Smp. 189°

Folgende Absorbtionsbanden können beim Naphthazarin u. a. beobachtet werden:

In H_2SO_4 conc. = **5428**, 5019, 5828;
„ H_2SO_4 + Borsäure = **5520**, 5120, 4764;
„ Xylol = **5659**, 5262, 4888;

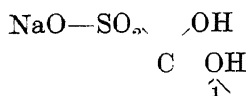
In Chloroform = **5673**, 5493, 4880;
„ Alkohol = 5597, **5185**, 4851;
„ NaOH = **6154**, 5720.

Rote Lösung.

(Siehe darüber auch *R. Meyer* und *O. Fischer*, Ber. **46**, 85 [1933].)

[1]) Eine gute Zusammenstellung findet man in *Winther* II., S. 585—603. Vgl. ferner *Gnehm*: „Anthracenfarbstoffe", Anhang; *Zinke*: Anal. **286**, 27; *Liebermann*: Ber. **28**, 1455 (1895).

wurde von *Roussin* 1861 erhalten, als er Dinitronaphthalin mit konz. Schwefelsäure erhitzte. Erst im Jahre 1887 erlangte der Farbstoff technische Bedeutung, als *René Bohn* daraus mit Natriumbisulfit die Sulfosäure darstellte:

NaO—SO_2 OH
C OH
O OH

Naphthazarin S, Alizarinschwarz WR, SRN usw.

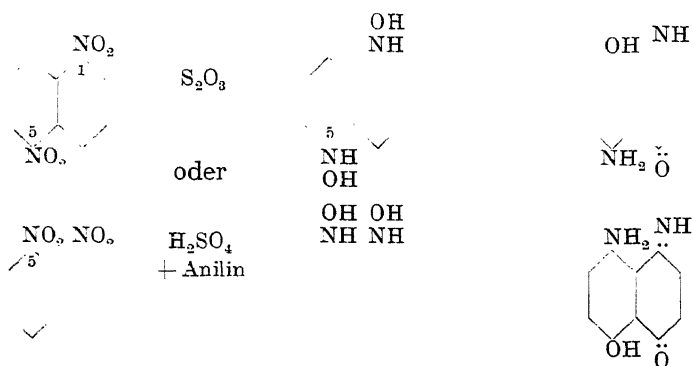
D.R.P. 41518 (B.) I. 570; (W.) II. 588 (1887).

Die Konstitution des Naphthazarins wurde im Jahre 1925 (Annalen **446**, Seite 123) von *O. Dimroth* und *Ruch* sichergestellt. Es bildet, wie das Chinizarin, einen Diborsäure-Ester, welcher von *Dimroth* analysiert wurde. Alizarin bildet nur einen Monoborsäureester. Auf die Tatsache, daß das Chrysazin ebenfalls nur ein Monoborsäurederivat zu bilden imstande ist, wurde bereits auf Seite 499 hingewiesen.

Dimroth zeigt in seiner Arbeit, daß die alten Konstitutionsbeweise von unrichtigen Voraussetzungen ausgehen und daß besonders die sogenannte Färberregel von *Liebermann* und *Kostanecki*, welche annimmt, daß nur der „Alizarintypus" befähigt sei, Lacke zu bilden, nicht allgemeine Gültigkeit hat. Ann. **240**, 245 (1887).

Die Darstellung des Farbstoffes wurde mit der Zeit verbessert, so daß das Produkt einer der wichtigsten Chrombeizenfarbstoffe geworden ist. Sowohl das 1.5-, als auch das 1.8-Dinitronaphthalin geben mit Schwefelsäure und S_2O_3 erhitzt Naphthazarin und die Reaktion ist das genaue Analogon der Fabrikation des Anthracenblau SRW[1]) (s. d.):

NO_2 (1), NO_2 (5) — S_2O_3 oder H_2SO_4 + Anilin — NO_2 NO_2 (1.8)

OH NH, NH OH; OH OH, NH NH — OH NH, NH_2 O; NH_2 NH, OH O — O OH, O OH

Naphthazarin

D.R.P. 71386 (By.) III. 271; D.R.P. 76922 (B.) IV. 344.

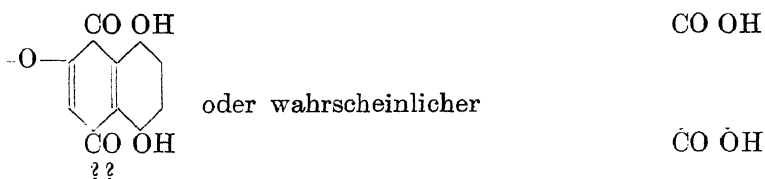
[1]) Vgl. *Friedländer* und *Scherzer*: Mitt. d. Technol. Gew.-Museums, Wien 1900, S. 11.

Die Bildung des Naphthazarin verläuft beim 1.5-Dinitronaphthalin am einheitlichsten, wogegen beim 1.8-Dinitrokörper verschiedene Modifikationen vorgeschlagen wurden [1]).

Durch Kondensation des Naphthazarins mit Phenolen entstehen neue schwarze Chrombeizenprodukte, die auf Chrombeize dunkelgrün-schwarze Töne erzeugen I [2]). Setzt man der Naphthazarinschmelze Borsäure zu, dann treten bei höherer Temperatur (220°) mehr Hydroxyle in den Naphthalinkern und es entsteht das Naphthopurpurin II, das auch mit Luft in alkalischer Lösung aus Naphthazarin dargestellt werden kann.

I.

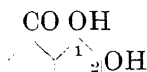
CO OH
—O—
CO OH
? ?

oder wahrscheinlicher

CO OH
CO OH

Alizarindunkelgrün W

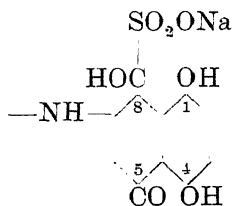
λ = 630,5; 577,0; 529,5; 491,5 in Alkohol

vgl. D.R.P. 293113 (Ciba) XII. 284.

II.

CO OH
1 2 OH
CO OH

D.R.P. 82574 (By.) IV. 347, Körper A, und 167641 (B.) VIII. 378, Naphthomelan SR resp. Alizarinblauschwarz W, WB, SW usw.

Durch Kondensation mit Anilin und nachträglicher „Bisulfitierung" erhält man neue Kondensationsprodukte, die sich zum Druck mit Chromacetat eignen. Sie sind auch wichtig zur Erzielung reiner, völlig egaler Perlgrau und Grau in der Wollstückfärberei:

SO_2ONa
HOC OH
—NH— 8 1
5 4
CO OH

Alizarinschwarz SRA

D.R.P. 101525 (B.) V. 325; D.R.P. 101152 (B.) V. 327; vgl. D.R.P. 293113 (Ciba) loc. cit.; vgl. Ber. **32**, 83 (1899).

Neben diesen hier genannten Farbstoffen gibt es eine ganze Menge von Marken, die fast alle in der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* erfunden wurden.

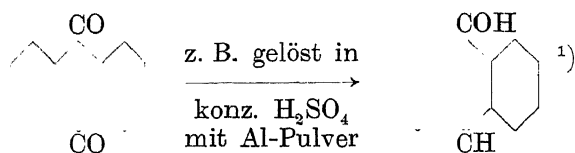
[1]) D.R.P. 76922, loc. cit. [2]) D.R.P. 103150 (B.) V. 323.

Die „Naphthazarine" finden in der Wollechtfärberei sowie im Baumwolldruck starke Verwendung, da die Färbungen außerordentlich widerstandsfähig sind. In der Wollfärberei ist das Alizarinschwarz (viele Marken) das Hauptkonkurrenzprodukt des Diamantschwarz PV, Erio-Chromschwarz A und T, sowie des Diamantschwarz F. In letzter Zeit ist das Naphthazarin etwas zurückgedrängt worden, wird aber noch immer von vielen Färbern gerne gebraucht.

Die Küpenfarbstoffe des Anthracens.

Allgemeines.

Obwohl sich alle Anthrachinonderivate zu Anthranolen und Oxanthranolen reduzieren lassen:

CO ... CO $\xrightarrow[\text{konz. } H_2SO_4 \text{ mit Al-Pulver}]{\text{z. B. gelöst in}}$ COH ... CH [1])

D.R.P. 201542 (By.) IX. 682 oder mit Glucose D.R.P. 398309, Frdl. XIV. 843.

wobei alkalilösliche Verbindungen entstehen, sind doch lange nicht alle befähigt, aus der alkalischen Lösung auf Fasern aufzuziehen und bei der Oxydation Färbungen zu liefern. Es ist bis heute noch nicht gelungen, hierüber sichere Regeln aufzustellen, wie sie z. B. *Gadient Engi* bei den Indigofarbstoffen erkannt hat[2]), und man ist auf diesem Gebiete zum Teil auf das Suchen im Dunkeln angewiesen. Ferner zeigt es sich, daß viele Anthrachinonküpenfarbstoffe sehr geringe Neigung haben, sich auf animalischen Fasern zu fixieren. Wolle wird häufig nur unter ganz besonderen Bedingungen angefärbt, Seide färbt sich etwas leichter, aber die entstandenen Töne sind manchmal schwach, wodurch die Anwendung der Produkte etwas beschränkt wird[3]). Baumwolle und andere Cellulosefasern dagegen zeigen eine oft ausgezeichnete Affinität für Anthrachinonfarbstoffe, und die mit diesen Küpenfarbstoffen erhältlichen Töne stehen z. T. unerreicht da, ja sie haben ganz neue, früher undenkbare Begriffe von der Echtheit der Färbungen geschaffen.

Diese Gruppe von Verbindungen ist auch dadurch interessant, daß eine Anzahl davon nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, während die länger bekannten Küpenfarbstoffe immer noch mindestens ein viertes Element (N, S u. a.) enthielten.

Der erste Vertreter der Anthrachinonküpenfarben war strenge genommen das Alizarinblau (s. d.), dessen Küpenfärbungen jedoch wenig echt sind. Erst mit der Entdeckung des Indanthrens und des Violanthrens haben diese Verbindungen steigendes technisches Interesse erlangt, so daß

[1]) Vgl. *Kurt Meyer*: Ann. 397, 37. [2]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 27, 144 (1914).

[3]) Gewisse Algolfarben ziehen in Gegenwart von Glucose recht befriedigend auf Seide, auch genügend auf Wolle.

sie heute neben dem Indigo eine wichtige Stellung einnehmen. Sie haben den Indigo auf dem Gebiete der Baumwollechtfärberei stark zurückgedrängt (auch hier ist der Hauptmarkt der ferne Osten!), sind jedoch in bezug auf Menge lange nicht so bedeutend wie der erstgenannte, dessen Hauptverwendungsgebiet ja die Wolle ist. Weitere Ausführungen in dieser Hinsicht findet man bei den Indigofarbstoffen. Nicht zu übersehen ist, daß diesen schönen Küpenfarben durch die Schwefelfarben, Direktechtfarben u. v. a. m. große Konkurrenz gemacht wird, und daß der raschen Einführung die oft nicht leichte Färbbarkeit hindernd im Wege steht. Es hat sich daher mit der Zeit ein gewisses Gleichgewicht herausgebildet, das sich nur langsam zugunsten der vollkommen echten, aber teuren und kompliziert zu färbenden Küpenfarbstoffe verschiebt.

Die streng wissenschaftliche Einteilung der Anthracenküpenfarbstoffe ist schwierig, da mit der Zeit die verschiedenartigsten Verbindungen entdeckt wurden, und die nachfolgende Zusammenstellung macht daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Wir teilen diese Derivate wie folgt ein:

1. Acylamidoanthrachinone (gewisse Algolfarben und ähnliche Verbindungen).
2. Harnstoffe, „Halbharnstoffe“ und Anthrachinon-Di- und Polyamine (Dianthrachinonylamide, Anthrimide usw.).
3. Anthrachinonhydroazine und Analoge.
4. Die Derivate des Benzanthrons (Violanthren, Indanthrendunkelblau, Indanthrengrün).
5. Die Pyranthrongruppe.
6. Die Anthrachinonpyridone und Pyrimidone.
7. Farbstoffe unbekannter Konstitution.

Die Acylamidoanthrachinone.

Fast alle Benzoyl-α-Amidoanthrachinone und deren Derivate zeigen die technisch interessante Eigenschaft, Küpen zu bilden und oft ausgezeichnete Färbungen zu geben. Schon der einfachste dieser Körper, das Benzoyl-α-Amidoanthrachinon ist ein gelber, ziemlich echter, aber etwas schwacher Farbstoff, der geringe technische Bedeutung erlangt hat. Man erhält diese Verbindungen einfach dadurch, daß man die entsprechenden Amidokörper mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol[1]) oder die Amine mit Benzoesäure erhitzt[2]).

Die neue Methode zur Benzoylierung aromatischer Amine mit Benzoylchlorid und einer Spur konz. Schwefelsäure als Katalysator (vgl. Helv. chim. acta **1**, 205) eignet sich auch vortrefflich für Aminoanthrachinone[3]).

Interessant ist auch das „Vorsorgepatent“ zur Darstellung von Benzoylamidoanthrachinonen mit Benzamid[4]).

---

[1]) D.R.P. 216 772 (By.) IX. 747; D.R.P.A. 25612 (By.) IX. 746; D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197; D.R.P. 227104 (By.) X. 643; D.R.P. 227398 (By.) X. 644; D.R.P. 228992 (By.) X. 644; D.R.P. 213473 (By.) IX. 748. *Ch. Seer* und *Weitzenstöck*: (M.) 371, 1910.

[2]) D.P.A. W. 37544 (Wed.) XI. 627; D.P.A. W. 24777 (Wed.) XII. 450; D.P.A. W. 44696, 45980 (Wed.) XII. 551; D.P.A. W. 46895 (Wed.) XIII. 403.

[3]) S.P. 76558 (1917).

[4]) D.R.P. 216772 (By.) IX. 747.

Alle Benzoylamidoanthrachinone zeigen die unangenehme Eigenschaft, durch unvorsichtiges, zu warmes und zu alkalisches Verküpen verseift zu zu werden, wodurch sie natürlich zerstört werden. Sie kommen unter dem Sammelnamen „Algolfarben Bayer" in den Handel, jedoch lange nicht alle Algolküpenfarben gehören in die Klasse der Acyl-α-Amidoanthrachinonküpenfarben. Diese Benzoylderivate zeichnen sich ferner durch die oft überraschende Leichtigkeit aus, mit der sie der *Bohn-Schmidt*schen Reaktion zugänglich sind, indem sie teilweise schon durch ganz schwache rauchende Schwefelsäure (5 % SO_3) bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert werden [1]). Die Farbstoffe Nr. 8 und 9 der nachfolgenden Tabelle werden daher am einfachsten auf diese Weise erhalten [2]). In dem sehr umfangreichen D.R.P. 225232 ist auch angegeben, daß man an Stelle der Benzoesäure die Thiosalicylsäure, die p-Amino- (Nitro-) Halogenbenzoesäure und die Cyanbenzoesäure verwenden könne usw. Optisch zeigt sich, daß die gleichen Regeln gelten, wie bei den sauren Alizarinfarben. Die OH-Gruppe gibt rötere Töne als die NH_2-Gruppe, die Alkylierung der NH_2-Gruppe verschiebt die Nuance weiter nach Grün. Einführung der Substituenten in para-Stellung verschiebt den Farbton auf dem Farbenkreis im Sinne des Uhrzeigers. Substitution in anderer Stellung, besonders meta, hat geringen Einfluß. Die meisten dieser Produkte sind licht-, wasch- und auch chlorecht. Sie müssen aus erwähnten Gründen bei 25°, selten bei 55° gefärbt werden [3]). Als Verküpungsmittel kommt natürlich nur Hydrosulfit in Frage. Als Zusätze werden, besonders bei Mischfarben und bei der Färbung animalischer Fasern Soda, Kochsalz und Glucose empfohlen, letztere zum Schutze der Wolle. Man erzielt besonders auf Baumwolle sehr gleichmäßige helle Töne (Klotzartikel), wie sie in dieser Echtheit mit andern Produkten selten zu erhalten sind. Interessant ist, daß einige der Algolgelb wenig lichtecht auf Seide sind, besonders auf mit Zinnphosphat beschwerter Seide. Dagegen geben die Algolfarben, auf Bariumsulfat niedergeschlagen, Pigmente von außerordentlicher Echtheit [4]). Im allgemeinen sind die Algolfarben nicht sehr ausgiebig.

Andere Acylaminoanthrachinone.

Es sind noch eine ganze Reihe von Acylaminoanthrachinonen als Küpenfarbstoffe patentiert.

Schon die Acetylderivate sind hellgelbe aber schwache Farbstoffe, sie haben keine technische Verwendung [5]), etwas stärkere Färbungen zeigen die Chloracetylaminoanthrachinone.

Wichtiger sind die Acylaminoanthrachinone, die sich von zweibasischen Säuren und Oxycarbonsäuren ableiten. Man verwendet dazu Bernsteinsäure [6]), Malon-, Adipin-, Maleïn-, Phthal- und Terephthalsäure und Derivate [7]), ferner Salicyl- und Anissäure. Neuerdings α-Naphthoesäure.

Farbstoffe von diesem Typus sind im Handel und technisch von einiger Wichtigkeit. (Succinylaminoanthrachinone, hergestellt aus Aminoanthrachinonen und Bernsteinsäure und Derivaten [7]).)

Die nachstehende Zusammenstellung gibt einige der wichtigeren dieser Körper, es sind aber nicht alle Kombinationen bekannt geworden.

[1]) D.R.P. 213500 (By.) IX. 747 (1908); D.R.P. 238488 (By.) X. 646. (D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197 mit 41 Beispielen.) [2]) Die Oxydation kann auch ausgeführt werden in 10% Oleum mit Braunstein bei 10°.

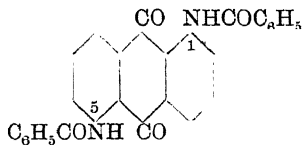
[3]) D.R.P. 226940 (By.) X. 649 und D.R.P. 213473 (By.) IX. 748; vgl. D.R.P. 248289 (By.) X. 650.

[4]) D.R.P. 233073 (By.) X. 652 (1909). [5]) D.R.P. 223069 (By.) X. 607.

[6]) D.R.P. 210019 (By.) IX. 750 und D.R.P. 212436 (By.) IX. 751; D.R.P. 223510 (By.) X. 641.

[7]) D.R.P. 216980 (By.) IX. 753 und D.R.P. 224808 (By.) X. 642; α-Naphthoesäure-Algolfarbstoffe sollen bäuchechter sein (J.G. 1926).

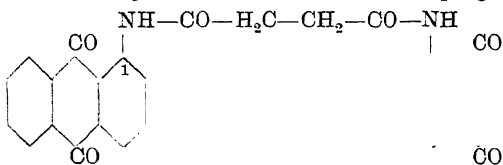
1. Algolgelb R oder Indanthrengelb SK. Küpe violett.

CO $NHCOC_6H_5$ (1) · (5) C_6H_5CONH CO

Smp. 350°

Für Ausfärbung: D.R.P. 213473 (By.) IX. 748; D.R.P. 226940 (By.) X. 649.
Darstellung: D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197; vgl. Ber. 39, 638 (1906); Z. f. F. u. T. Chem. 328 (1908).

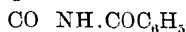
2. Algolgelb 3 G. Succinyl-α-Amidoanthrachinon. Küpe gelbrot.

$NH-CO-H_2C-CH_2-CO-NH$

CO (1) CO · CO CO

D.R.P. 210019 (By.) IX. 750 [1]; D.R.P. 212436 (By.) IX. 751 (1908).

3. Algolgelb WG. Leucolgelb G. Küpe rot.

CO $NH.COC_6H_5$

CO

Smp. 246°, schwärzl. Nadeln

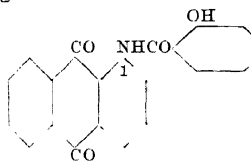
D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197. Helv. 1, 209.

Auch das β-Amidoanthrachinon liefert benzoyliert einen schwach gelben Küpenfarbstoff, Küpe orangerot. (Smp. 227°, gelbe Prismen.)

4. Helioechtgelb 3 GL. Küpe gelbrot.

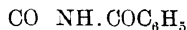
OH

CO NHCO (1)

CO

α-Salicylaminoanthrachinon
D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197.

5. Algolrosa R. Küpe gelbrot.

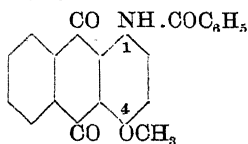
CO $NH.COC_6H_5$

(4) CO OH

$\lambda = 577{,}0;\ 534{,}5;\ 489{,}5$ in Xylol

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197; Färberzeitung 1909, Beil 18.

6. Algolscharlach G. Küpe gelbrot.

CO $NH.COC_6H_5$ (1)

(4) CO OCH_3

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197. Z. f. F. u. T. Chem. 180 (1909).

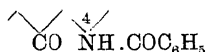
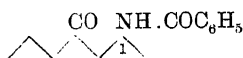
[1] Daselbst ist auch der analoge Farbstoff aus β-Amidoanthrachinon beschrieben (Beispiel 3). Küpe davon rot.

7. Algolrot 5 G oder Indanthrenrot 5 GK. Küpe violett.

CO NH.COC_6H_5

1

4

CO NH.COC_6H_5

Aus 1.4-Dichloranthrachinon und Benzamid oder 1.4-Diamidoanthrachinon.

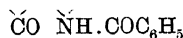
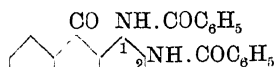
λ = 571,5; 582,8; 491,0.

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197. Z. f. F. u. T. Chem. 28 (1909). D.R.P. 216772 (By.) IX. 747.

Algolbrillantorange FR oder Indanthrenorange RRK. Küpe orangerot.

CO NH.COC_6H_5

1 2 NH.COC_6H_5

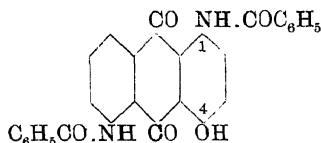
CO NH.COC_6H_5

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197.

8. Algolbrillantrot 2B oder Algolrot FF oder Algolrot R. Küpe rotbraun, mit violetter Blume.

CO NH.COC_6H_5

1

4

C_6H_5CO.NH CO OH

D.R.P. 238488 (By.) X. 646; D.R.P. 213500 (By.) IX. 747; D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197.

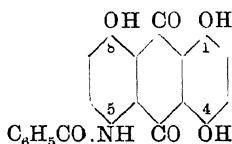
Vgl. Färbereizeitung 1920, Beil. 8.

9. Algolviolett B. Küpe rotbraun.

OH CO OH

8 1

5 4

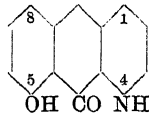
C_6H_5CO.NH CO OH

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197. Vgl. Färbereizeitung 1910, Beil. 23.

10. Algolbrillantviolett R Küpe braunrot.

HOCO.CH_2.CH_2CO.NH CO OH

8 1

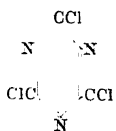
5 4

OH CO NH.CO.CH_2.CH_2COOH

Disuccinylderivat

D.R.P. 223510 (By.) X. 641. Färbereizeitung 1911, Beil. 20.

Nicht nur die Benzoylderivate der Amidoanthrachinone geben wertvolle Küpenfarbstoffe, sondern auch die Acylderivate, welche sich von der Cyanursäure ableiten, können wenn auch nicht in allen Fällen Küpenfarbstoffe sein. Ich erwähne das wichtige D.R.P. 390201 und Zusatz 399485 XIV. 878—880 der *Gesellschaft für Chemische Industrie,* welche durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf die verschiedensten Amidoderivate des Anthrachinons schöne und sehr echte Küpenfarbstoffe erhalten hat.

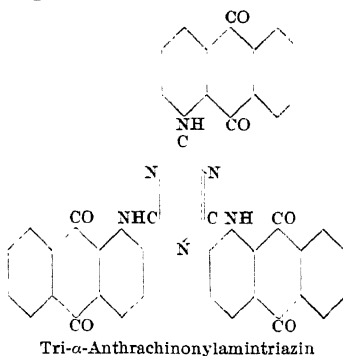
Erhitzt man Cyanurchlorid oder -bromid (aus Cyanwasserstoffsäure und Chlor in alkoholhaltigem Chloroform[1]))

CCl
N N
ClC CCl
N

z. B. mit Aminoanthrachinon und Derivaten, so lassen sich je nach der Dauer des Erhitzens 1, 2 bis alle 3 Chlor durch den Aminoanthrachinonrest ersetzen unter Bildung von Anthrachinontriazinverbindungen.

So färbt z. B. folgende Verbindung:

11.

CO
NH CO
C
N N
CO NHC C NH CO
N
CO CO

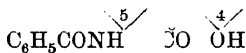
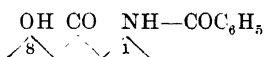
Tri-α-Anthrachinonylamintriazin

aus der Hydrosulfitküpe ein echtes Gelb, auf Wolle und Baumwolle. Je nach dem Aminoanthrachinon sind alle Nuancen erhältlich. Der technische Erfolg bleibt noch abzuwarten.

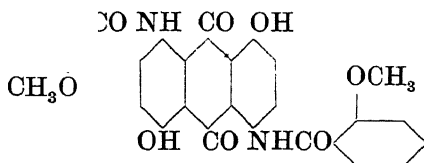
Über die entsprechenden Naphthylamintriazine vgl. Ber. 19, 2056 (1886).

Die neuen Cibanonrot und -orange usw. gehören jedenfalls in diese neue und noch nicht erschöpfte Gruppe. Der Farbstoff aus 1.4-Diamidoanthrachinon und Cyanurchlorid ist rotviolett; wenn man Kupfer zur Kondensation nimmt, erhält man einen rein roten Farbstoff; das 1-Amido-4-Methoxy-Anthrachinon gibt einen rotorangen Farbstoff (Cibanonorange?).

12. Algolbrillantviolett 2 B od. Indanthrenbrillantviolett BBK.

Küpe rotbraun.

OH CO NH—COC_6H_5
8 1
5 4
C_6H_5CONH CO OH

D.R.P. 225232 (By.). Frd. IX. 1197. Färberztg. 1910, Beil. 23.

13. Indanthrenbrillantviolett RK. Küpe rotbraun.

Das Handelsprodukt ist ein Gemisch mit Nr. 12; 1 : 2.

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197.

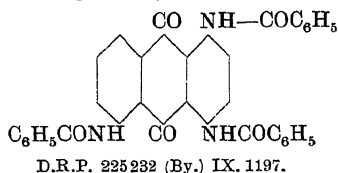
Aus 1.5-Diamidoanthrarufin und Anissäurechlorid.

[1]) Ber. 16, 2894 (1883); 32, 692 (1899).

14. Algolbordeaux 2 B. Küpe rot (siehe Algolbordeaux S. 580) (*Ullmann* I. 190).

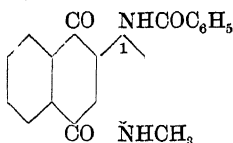
CO NH—COC_6H_5

C_6H_5CONH CO $NHCOC_6H_5$

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197.

15. Algolblau 3 R. Küpe orangerot.

CO $NHCOC_6H_5$

1

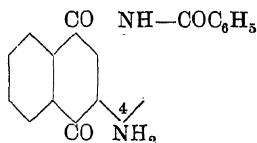
CO $NHCH_3$

Algolblau 3 R soll nach *Ullmann, Grandmougin, Schultz,* Colour Index identisch sein mit Algolbrillantviolett 2 B (?).

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197.

16. Algolcorinth R oder Indanthrencorinth RK. Küpe rot.

CO NH—COC_6H_5

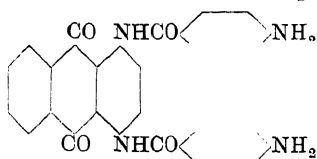
4

CO NH_2

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197.

Algolcorinth nach D.R.P. 228992 (By.) X. 644. ist ein benzoyliertes Amino- od. Diamino-αα-Trianthrimid.

17. Algolbraun G oder Indanthrenbraun S. Küpe rot. Färberztg. 1912 (219, 505).

CO NHCO NH_2

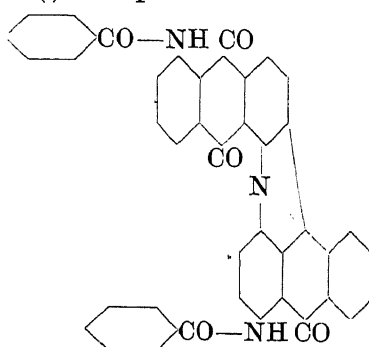
CO NHCO NH_2

D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197.

18. Algolbraun R (?). Küpe rotbraun.

CO—NH CO

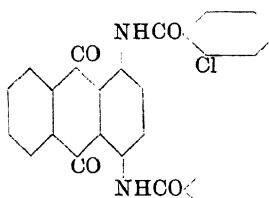
CO

N

CO—NH CO

Pat. siehe Algololive Seite 584.

Benzoyliertes Diaminodianthrimid aus 1-Benzoylamino-4-aminoanthrachinon und 1-Benzoylamino-5-Chloranthrachinon und nachträglicher Kondensation in konz. Schwefelsäure (vgl. Colour Index 1151).

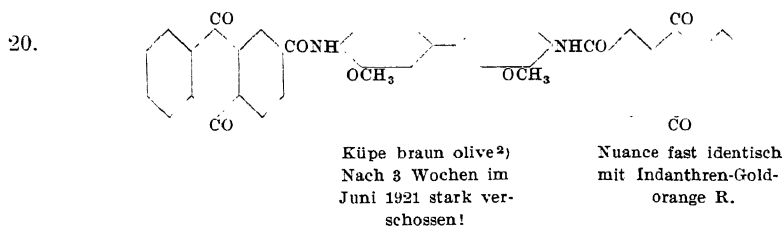
19. Algolbraun R oder Indanthrenbraun R. Küpe gelbrot. Färberztg. 1912 (219, 505).

NHCO, CO, Cl, CO, NHCO

D.R.P. 225 232 (By.) IX. 1197.

Sehr ähnliche Produkte wie die Algolgelb stellen die Farbstoffe dar, welche sich fast nur durch die Stellung der CO- und NH-Gruppe unterscheiden. Hierher gehört der orange-gelbe Küpenfarbstoff der *B.A.S.F.* aus β-Anthrachinon-carbonsäurechlorid und o-Dianisidin[1]) resp. Chloranthrachinoncarbonsäurechlorid + Benzidin.

20. CO, CONH, OCH_3, OCH_3, NHCO, CO, CO, CO

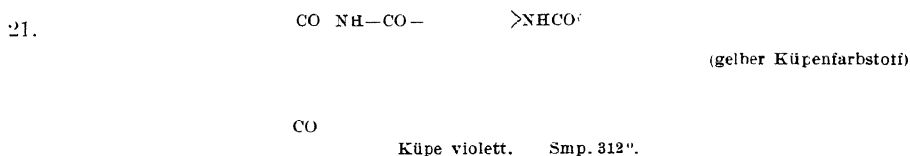
Küpe braun olive[2]) Nach 3 Wochen im Juni 1921 stark verschossen!

Nuance fast identisch mit Indanthren-Goldorange R.

Anschließend sei noch erwähnt, daß die Entdeckung der Benzoyl-α-Aminoanthrachinone zu einer intensiven Bearbeitung des Gebietes geführt hat. Es sind alle möglichen Umgehungspatente genommen worden, wie z. B. das von *E. Wedekind* (s. S. 571) und viele andere. So ließen sich die Farbwerke in Höchst a. Main die Darstellung folgenden Körpers schützen[3]):

21. CO NH—CO— >NHCO

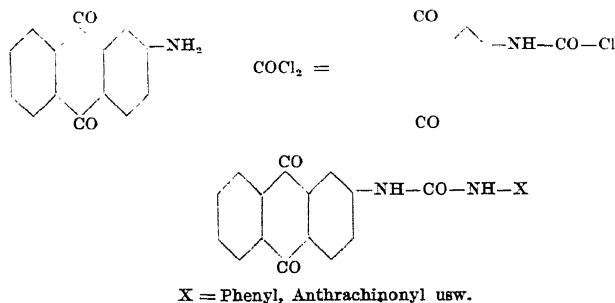
(gelber Küpenfarbstoff)

CO

Küpe violett. Smp. 312°.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man α-Amidoanthrachinon mit p-Nitrobenzoylchlorid acyliert, darauf reduziert und nochmals benzoyliert. Näheres ist in diesem Umgehungsverfahren nachzulesen. Auch das weitere modifizierte Verfahren der gleichen Firma, bei dem aus dem β-Amidoanthrachinon mit Phosgen das Harnstoffchlorid gewonnen wird, das dann mit Anilin zum Anthrachinon-Phenylharnstoff kondensiert wird, verdankt seine Entstehung der grundlegenden Entdeckung der Algolfarben[4]).

CO, —NH_2, CO, $COCl_2$ = CO, —NH—CO—Cl, CO

CO, —NH—CO—NH—X, CO

X = Phenyl, Anthrachinonyl usw.

[1]) D.R.P. 215182 (B.) IX. 757; D.R.P. 236442 (Bad.) X. 633. [2]) Eigene Beobachtung.
[3]) D.R.P. 240079 (M.) X. 654. (1911). [4]) D.R.P. 241822 (M.) X. 656. (1909).

Die aus dem β-Anthrachinonharnstoffchlorid erhältlichen „Harnstoffe“ sind wie die Benzoyl-α-Aminoanthrachinone gelbe echte Küpenfarbstoffe. Der 2.2'-Anthrachinonylharnstoff kommt unter dem Namen Helindongelb 3 GN in den Handel. Man erhält das Produkt leicht aus α-Aminoanthrachinon und Phosgen, wenn man die Temperatur bis gegen den Siedepunkt des Lösungsmittels (Nitrobenzol) steigert[1]). Küpe orangebraun.

22. Helindonbraun 3 GN (Teig). Küpe rotbraun.

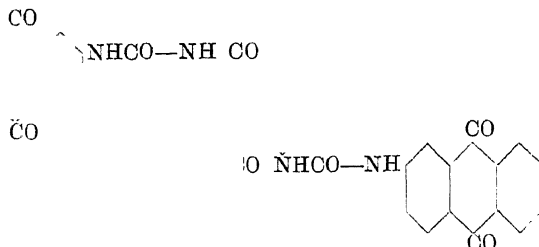
CO

NHCO—NH CO

CO

CO NHCO—NH

CO

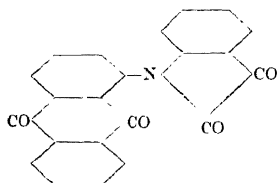
CO

D.R.P. 236375 (M.) IX. 662.

Aus zwei Mol. β-Anthrachinonylharnstoffchlorid und 1.5-Diaminoanthrachinon.

Es sind noch eine ganze Reihe von Verfahren zur Herstellung von Harnstoffen und Thioharnstoffen und Derivaten patentiert (ca. 20 Patente), vgl. *Friedländer* X. 660 bis 682. Sie färben Baumwolle gelb bis braun. Man verwendet dazu Phosgen, Thiophosgen, Arylsenföl, Carbanil, Urethane, Chlorkohlensäureester, Schwefelkohlenstoff, Xanthogenate usw. usw.

Aus der großen Zahl der in dieser Körperklasse bekannt gewordenen Verbindungen sei noch das Kondensationsprodukt von α-Chloranthrachinonen mit Isatin erwähnt, welches, je nach der Substitution des Chinons und des Isatins, chlorechte Küpenfarbstoffe verschiedener Nuance (rot-blau) ergibt[2]).

23.

—N CO CO CO CO

Küpe blauviolett, färbt blauschwarzrot. Hervorragend licht-, wasch- und chlorecht. Der Farbstoff zieht aber zu schlecht, als daß er technische Bedeutung hätte.

Die Kondensation erfolgt leicht durch Kochen von α-Chloranthrachinonen mit Isatinen in Nitrobenzol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und wenig Kupfer als Katalysator. Durch die elegante *Sandmeyer*sche Methode zur Gewinnung verschieden substituierter Isatine[3]) sind auch hier neue Kombinationen möglich.

Dann hat man gefunden, daß das p-p'-Diamido-Dianthrachinonyl[4]) bei der Benzoylierung ebenfalls echte Algolfarben gibt.

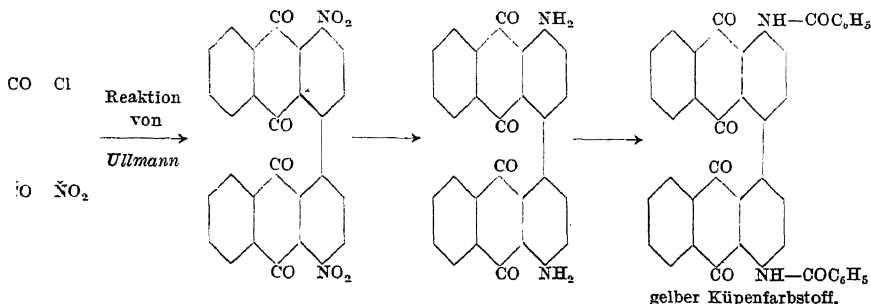
24. Reaktionsgleichung:

CO Cl

CO NO_2

Reaktion von *Ullmann* →

CO NO_2 / CO / CO / CO NO_2 → CO NH_2 / CO / CO / CO NH_2 → CO NH—COC_6H_5 / CO / CO / CO NH—COC_6H_5

gelber Küpenfarbstoff.

Vgl. D.R.P. 227398 (By.) X. 644.

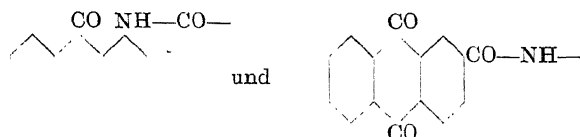
Über benzoylierte Anthrachinonylamine vgl. S. 583.

[1]) D.R.P. 232739 (M.) X. 659. [2]) D.R.P. 236407 (By.) X. 632. [3]) Siehe S. 457.

[4]) D.R.P. 227104 (By.) X. 643. (1908).

Di-(Poly-) Anthrachinonylamine (Di-[Poly-] Anthrimide) sowie Cyklanthrone und ähnliche Verbindungen.

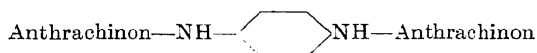
Das weitere Studium der Anthrachinonküpenfarbstoffe hat ergeben, daß nicht nur die Konfiguration:

CO NH—CO— und CO CO—NH— CO

in vielen Fällen Küpenfarbstoffe liefert, sondern daß auch noch einfacher zusammengesetzte Körper von färberischem Interesse sind. Die direkte Verknüpfung zweier oder auch mehrerer Anthrachinonkerne mit —NH— bewirkt die Bildung interessanter und technisch wichtiger Produkte von der allgemeinen Formel:

Anthrachinon—NH—Anthrachinon

und Anthrachinon—NH—Anthrachinon—NH—Anthrachinon.

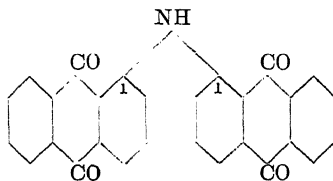
Man erhält diese Verbindungen, wie zu erwarten, durch Kondensation von Halogenanthrachinonen mit Aminoanthrachinonen. Durch geeignete Substitution der Anthrachinonylradikale gelingt es auch hier, die Nuancen von Gelb bis Violett zu verschieben. Wichtig ist, daß im allgemeinen α-α-Dianthrachinonylamine keine Küpenfarbstoffe ergeben (siehe Beispiel 1 der nachfolgenden Zusammenstellung), dagegen sind Ausnahmen bekannt (siehe Beispiel 5). α-β-Anthrachinonylamine scheinen immer Küpenfarbstoffe zu sein. Ferner hat man auch gefunden, daß es nicht nötig ist, daß die Anthrachinonkerne direkt durch —NH— verbunden sind. Auch die Gruppe:

Anthrachinon—NH—⟨ ⟩NH—Anthrachinon

und Anthrachinon—NH—⟨ ⟩ ⟩NH—Anthrachinon

hat färberische Eigenschaften (siehe Beispiel 9).

Die Größe des Moleküls hat auf die Nuance einen kleineren Einfluß, als die Art der Verknüpfung und besonders der Substitution der verschiedenen Wasserstoffatome.

Einige Produkte der vorstehend besprochenen Gruppe.

1. Gelbrotes Kondensationsprodukt ohne „Küpen"charakter.[1])

D.R.P. 162824 (By.) VIII. 363 (1903).

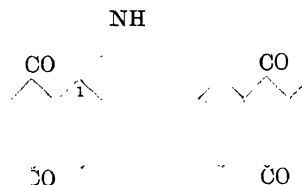
[1]) „Nicht jeder farbige verküpbare Körper ist ein Küpenfarbstoff" (*R. Pummerer*).

2. Algolorange R. Küpe rot. Z. f. F. u. T. Chem. 1908 (326).

NH

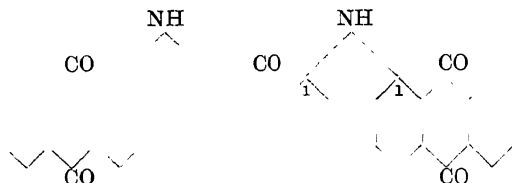
CO CO

1

CO CO

$\lambda = 678{,}0$ in Xylol.

D.R.P. 174699 (By.) VIII. 365; D.R.P. 203845 (By.) IX. 847.

Aus 2-Chloranthrachinon und α-Aminoanthrachinon in Naphthalin + $CuCl_2$ + Na-Acetat bei 190°, oder aus 1-Chloranthrachinon und 2-Amidoanthrachinon. Das Produkt ist auch das Ausgangsmaterial für das wichtige Algolgrün B[1]).

3. Blaurotes Kondensationsprodukt ohne Küpencharakter.

D.R.P. 162824 (By.) VIII. 363 (1903).

Erhalten aus 1.8-Diamidoanthrachinon und α-Chloranthrachinon, oder auch aus 1.8-Dichloranthrachinon und α-Amidoanthrachinon. (Ebenso verhält sich 1.5-NH_2- oder 1.5-Cl-Anthrachinon und α-NH_2- oder α-Cl-Anthrachinon.)

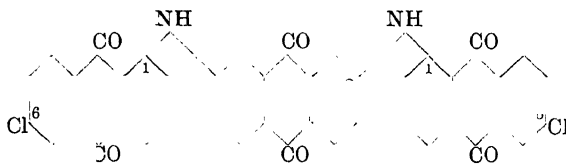
4. Indanthrenbordeaux B extra oder Anthrabordeaux R. Küpe gelbrot. Färberztg. 1910, Beil. 6.

NH NH

CO CO CO

1 1

Cl 6 Cl

CO CO CO

$\lambda = 657{,}0$ in Alkohol.

D.R.P. 206717 (B.) IX. 767 (1908). 11. Beispiel.

Erhalten aus 1-Amino-6-Chloranthrachinon und 2.7-Dichloranthrachinon.

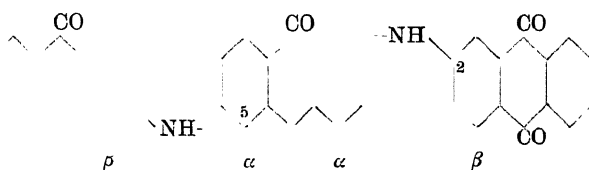
Vgl. *Ullmann*, *Grandmougin*, Colour Index, *Schultz*.

Der Farbstoff, aus 1.5-Dichlor-4.8-Dimethoxy-Anthrachinon mit β-Amido-anthrachinon oder aus 1.5-Diamino-4.8-Dimethoxy-anthrachinon und 2 Mol. β-Cl-Anthrachinon liefert einen violetten Farbstoff (vgl. Patent loc. cit.).

[1]) D.R.P. 178129 (By.) VIII. 365.

5. Indanthrenbordeaux B (Algolbordeaux B?). Küpe gelbrot.

CO CO NH CO 2 NH- 5 CO

β α α β

D.R.P. 162824 (By.) VIII. 363 (1903); D.R.P. 184905 (B.) VIII. 367 (1906). (Färberztg. 1909, Beil. 23.)

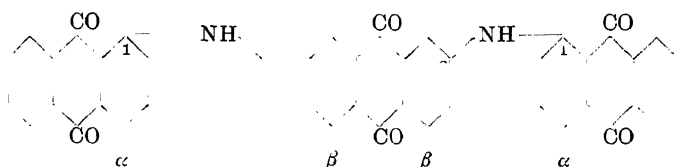
Aus 1.5-Dichloranthrachinon und β-Aminoanthrachinon, oder 1.5-Diaminoanthrachinon und β-Chloranthrachinon.

Die Nuance der Dianthrachinonylamine verschiebt sich bis nach Rot, wenn die Konfiguration isomer dem Indanthrenbordeaux B ist. Derartige Isomere sind:

6. Indanthrenrot G. Küpe rot.

CO 1 NH CO NH 1 CO

CO CO CO

α β β α

$\lambda = 641,0;\ 587,0;\ 543,2;\ 497,7$ in Xylol.

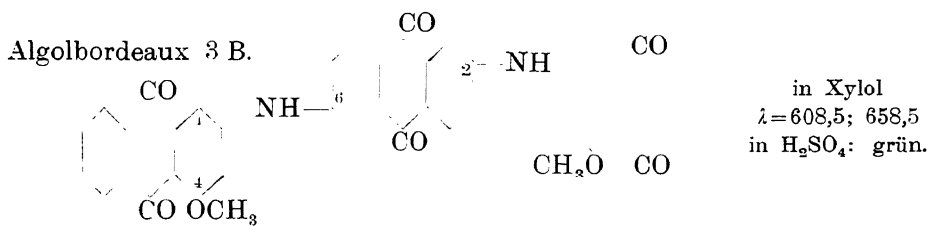
D.R.P. 197554 (B.) IX. 765 (1907). (Färberztg. 1910, Beil. 4.)

Erhalten aus 2.6-Dichloranthrachinon (Smp. 282°) und α-Amidoanthrachinon unter Zusatz von $CuCl_2$ und Na-Acetat in einem Verdünnungsmittel.

Ersetzt man in dem obigen Farbstoff die mit * bezeichneten Wasserstoffatome mit $O.CH_3$, dann verschiebt sich die Nuance nach Blau und es entsteht nach *G. Schultz* (Nr. 829) das Algolbordeaux 3B, Küpe braunrot, erhalten aus 2.6-Dichloranthrachinon + 2 Mol. 1.4-Amidomethoxyanthrachinon; man kann das Produkt natürlich auch aus 2.6-Diamidoanthrachinon + 2 Mol. 1.4-Chlormethoxyanthrachinon erhalten. Ersetzt man die Methoxygruppe durch $NH—CH_3$, dann entsteht ein violettblauer Küpenfarbstoff[1]).

Algolbordeaux 3 B.

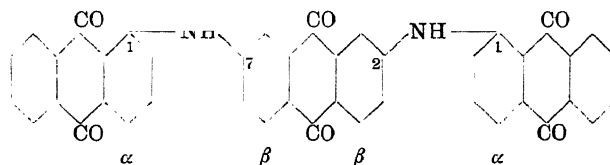
CO NH— 6 CO 2 NH CO 1 4 CO OCH_3 CO CH_3O CO

in Xylol
$\lambda = 608,5;\ 658,5$
in H_2SO_4: grün.

Patent s. oben.

7. Indanthrenrot R (gleiches Patent wie oben), aus 2.7-Dichloranthrachinon (Smp. 210°) und α-Amidoanthrachinon. Küpe orangerot.

CO 1 NH 7 CO 2 NH 1 CO

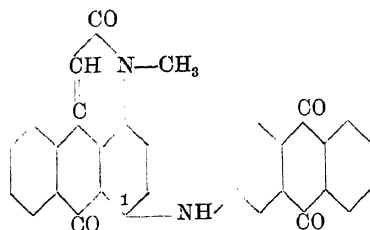
CO CO CO

α β β α

Z. f. F. u. T. Chem. 1911 (165).

In diese Gruppe gehören noch einige Farbstoffe, welche ebenfalls Anthrachinonkerne mit —NH— verknüpft enthalten. Es sind dies

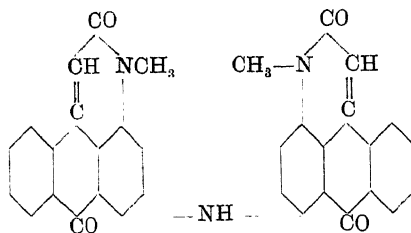
[1]) D.R.P. 216668 (By.) IX. 763 (1908).

8. Algolrot B. Küpe gelbrot.

CO
CH N—CH_3
C
CO NH CO CO

λ = 524,8; 490,5; 457,8 in Xylol

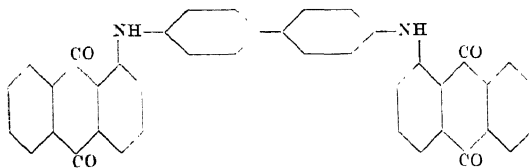
D.R.P. 194253 IX. 758 (1906).

auch folgende Verbindung

CO CO
CH NCH_3 CH_3—N CH
C C
CO —NH— CO

ist dargestellt.

Das Algolrot B wird nach dem gleichen Reaktionsschema wie das Alizarinrubinol R erhalten (s. d.). Es ist ein sehr reines Rot von ausgezeichneten Eigenschaften.

9. Küpenfarbstoff des D.R.P. 243489 (*A.G.F.A.*) X. 631 (1909).[1])

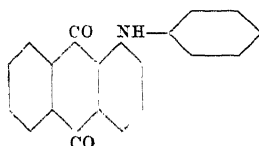
NH— —NH
CO CO
CO CO

Färbt Baumwolle violett!

erhalten aus α-Chloranthrachinon und Benzidin. An Stelle des Benzidins kann man alle möglichen Diamine verwenden, wie z. B. p-Phenylendiamin, Diamidocarbazol usw. Bemerkenswert ist, daß diese Kondensationsprodukte violett sind. Sie sind aber sehr schwach und daher nicht interessant (F.).

Eine weitere Bearbeitung dieses fast unübersehbaren Gebietes hat gezeigt, daß auch noch höher molekulare Derivate ähnliche Eigenschaften haben. Es sei das D.R.P. 230052 (By.) X. 634 (1910) genannt, in welchem interessante, sehr echte rote, violette und braunrote Küpenfarbstoffe beschrieben sind. Sie entstehen nach folgendem Schema:

---

[1]) Umgehungsverfahren siehe D.R.P. 251845 (*Wed.*) XI. 627 durch Oxydation von:

CO NH—
CO

E. Wedekind: XI. 627 (1911).
Ähnlich der Darstellung des Congorots nach dem D.R.P. 84893 (By.) IV. 846.

CO Br 1 Br CO

*Ullmann*sche Reaktion → Cu-Pulver

CO Br CO

+ α-Amido-anthrachinon

CO CO

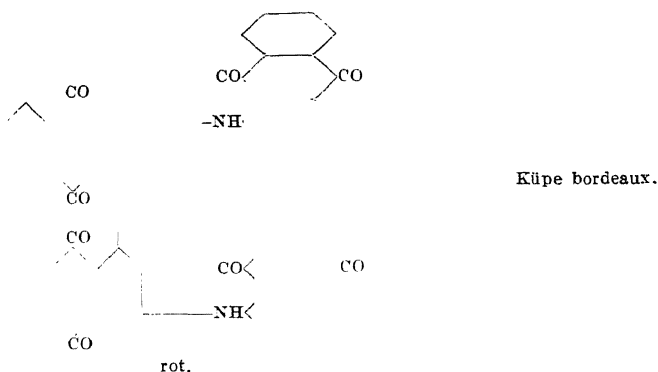
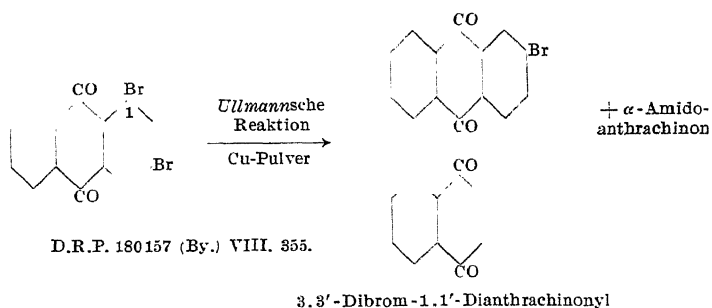
D.R.P. 180157 (By.) VIII. 355.

3.3'-Dibrom-1.1'-Dianthrachinonyl

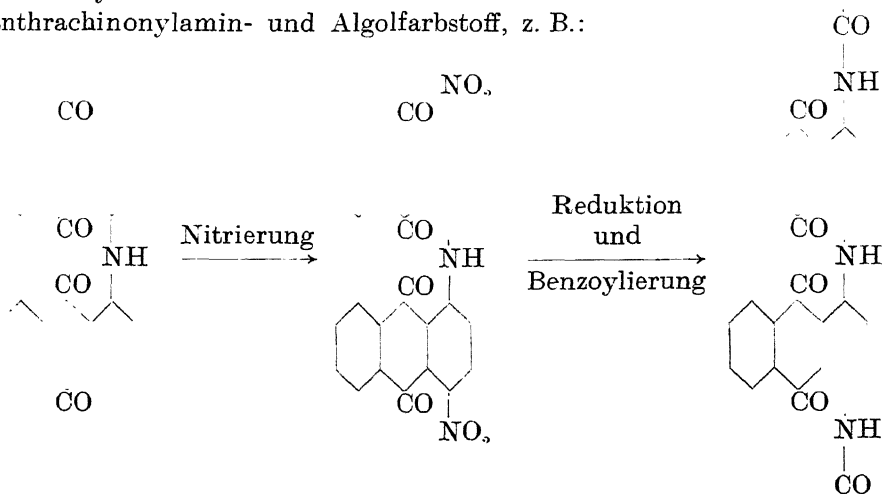
CO CO CO –NH· CO

Küpe bordeaux.

CO CO CO< CO NH< CO

rot.

Durch weitere Kombinationen ist man u. a. zu folgenden Verbindungen gelangt:

Das Produkt 1 der Tabelle auf S. 579, welches keine färberischen Eigenschaften zeigt, wird nitriert, reduziert und benzoyliert. Es entsteht so eine Kombination von Dianthrachinonylamin- und Algolfarbstoff, z. B.:

CO CO NH CO CO — Nitrierung → — NO_2 CO CO NH CO CO NO_2 — Reduktion und Benzoylierung → — CO NH CO CO NH CO CO NH CO

3. Beispiel.

D.R.P. 228992 (By.) X. 644 (1909).
15 Beispiele von grau bis rot und violett.

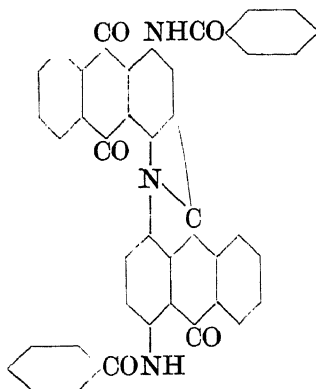
Grau

(Algolgrau?)

Diese Verbindung kann auch dargestellt werden aus 1-Benzoylamido-4-Chlor-Anthrachinon und 1-Benzoylamido-4-Amidoanthrachinon nach *Ullmann*[1]).

Wird der Körper mit Chlorsulfonsäure behandelt, so entsteht das

Algololive R oder Indanthrenolive R

CO NHCO
CO
N
C
CO
CONH

Küpe dunkelbraun

D.R.P. 239544 (By.) X. 638; Färbereiztg. 1911, Beil. 20: Colour index 1150.

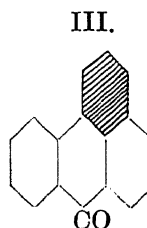
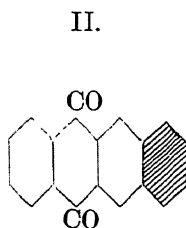
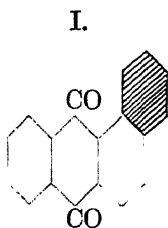
Viele dieser Imidoderivate zeichnen sich durch ausgezeichnete Echtheiten aus, so daß sie zum eisernen Bestand der Echt-Baumwollfärberei gehören. Es ist vorauszusehen, daß von den beschriebenen und patentierten Farbstoffen mit der Zeit nur ganz wenige verwendet werden, nämlich die ausgiebigsten, echtesten und lebhaftesten. Oft sind sie nicht ganz seifenecht, indem sie den Farbton verändern (Indanthrenbordeaux z. B.).

Küpenfarbstoffe des Anthracens, welche durch Anlagerung neuer Ringgebilde entstehen.

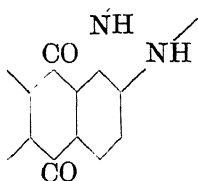
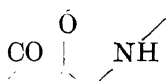
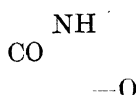
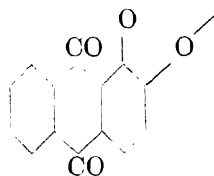
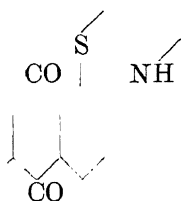
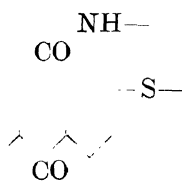
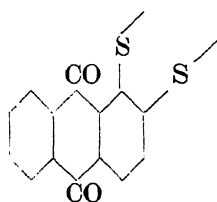
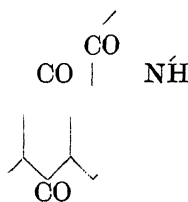
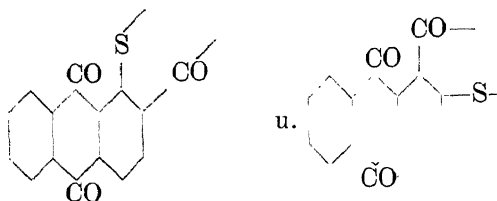
Das Anthrachinon und seine Abkömmlinge zeichnen sich durch die große Leichtigkeit aus, mit der sie die verschiedensten cyclischen Gebilde addieren, wobei neue hochmolekulare Komplexe entstehen. Theoretisch sind drei Möglichkeiten gegeben, die nachfolgend schematisch im Formelbilde wiedergegeben sind:

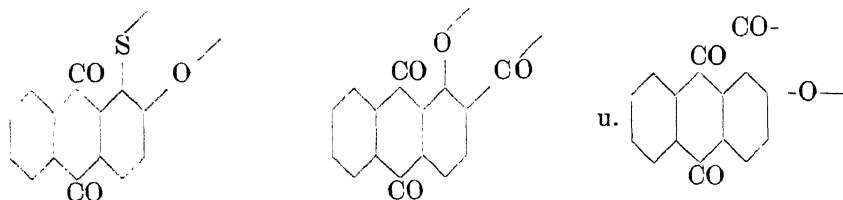
I. CO CO

II. CO CO

III. CO

[1]) Vgl. D.R.P. 220581 (By.) IX. 764.

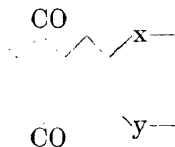
Der schraffierte „Benzolkern“ soll andeuten, daß es sich nicht nur um einfache Addition eines neuen aromatischen Kernes handeln muß, sondern daß die durch das schraffierte Feld bezeichneten Funktionen jede beliebige Konfiguration haben können. Die Atome und Atomgruppen, welche die Verknüpfung der verschiedenen Ringsysteme bewirken, können von der verschiedensten Art sein. Es sind sozusagen alle Möglichkeiten bekannt geworden, doch nur ein kleiner Teil bietet technisches Interesse.

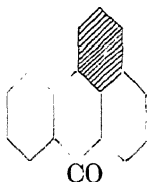
Es seien folgende Gruppierungen erwähnt:

Dihydroazin — Literatur groß.

Oxazin
D.R.P. 290983 (M.) XII. 449; D.R.P. 273444 XII. 470.

„Dioxyd“
D.R.P. 257832 (E.W.) XI. 660 u. ff D.R.P. 293660 (M.) XIII. 441.

Thiazin
D.R.P. 248169 (By.) X. 746; D.R.P. 271947 u. a. m. (G.E.) XI. 656.

Disulfid
D.R.P. 248171 (B.) XI. 658.

Akridon
D.R.P. 287614, 287615 (Bad.) XII. 477, 478 (1914); D.R.P. 221853 (*Ullmann*) X. 703; D.R.P. 237236 X. 708 (Bad.).

Thioxanthon

D.R.P. 253983 (Dr. *Sanders*) XI. 680; D.R.P. 243750 (B.) X. 726; D.R.P. 238983 (*Ullmann*) X. 723.

D.R.P. 235094 (By.) X. 744.

„Xanthon"

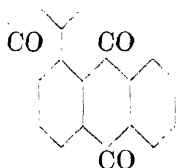
D.R.P. 251696 (B.) XI. 682.

Es sind absichtlich nur diese Beispiele angeführt mit wenigen Literaturangaben, denn die bloße Notierung aller bekanntgewordenen Verbindungen würde viele Seiten einnehmen. Ferner ist zu bemerken, daß die meisten Typen, welche vorstehend als 1.2- oder 2.1-Verbindungen angegeben sind, auch in der 2.3-Form bekannt sind:

so daß die Zahl der Substanzen geradezu unübersehbar ist. Die Zusammenfassungen *P. Friedländers* sind für das genauere Studium dieses interessanten Gebietes unentbehrlich.

Die dritte Gruppe

umfaßt eine Anzahl der wichtigsten Anthracenküpenfarbstoffe, die sich z. T. vom Benzanthron III ableiten oder auch dadurch entstehen, daß zwei Anthrachinonkerne unmittelbar zusammentreten,

CO

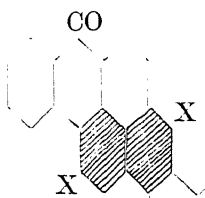
CO CO

CO

die noch durch weitere Gruppen verknüpft werden können.

Derartige Produkte sind z. B. das Flavanthren und das Indanthrengoldorange:

CO

X

X

CO

X = — N =, — CH =; u. a. m.

Die Anthrachinonkerne können sich aber nicht nur an einer Stelle direkt verbinden, sondern es können zwei Wasserstoffatome durch Anthrachinonylen substituiert werden, wodurch Poly-anthrachinonyle von noch komplizierterer Zusammensetzung erhalten werden.

Solche Verbindungen sind z. B. die Violanthrene und die Iso-Violanthrene, welche durch Zusammentritt zweier Benzanthronmoleküle entstehen (s. d.).

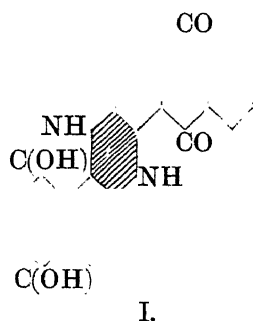
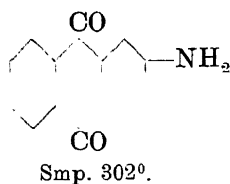
Gruppe vom Typus I.

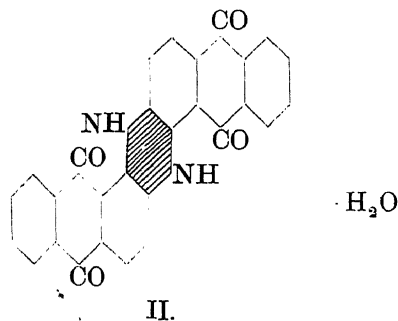
CO ↑

CO

Nur wenige der bekannt gewordenen Verbindungen haben technische Bedeutung, dagegen umfaßt diese Gruppe einige der wichtigsten Baumwollküpenfarben des ganzen Gebietes der künstlichen organischen Farbstoffe. Besonderes Interesse bieten die Anthrachinon-dihydro-Azine, oder die sog. Indanthrene. Diese wichtige Körperklasse wurde zufälligerweise von *R. Bohn* bei der *B.A.S.F.* entdeckt, als er versuchte aus der Anthrachinonylamidoessigsäure den unbekannten Anthrachinonindigo zu gewinnen. Beim Schmelzen von einem Teil β-Amidoanthrachinon (s. S. 491) mit zwei bis drei Teilen wasserhaltigen kaustischen Alkalis, am besten KOH, ent-

steht durch Zusammentritt von zwei Amidoanthrachinonkernen das Indanthren und als Zwischenverbindung das Reduktionsprodukt[1]).

CO
—NH_2
CO
Smp. 302°.

CO
NH
C(OH)
CO
NH
C(OH)
I.
Indanthrenblau RS
oder Leukoindanthrenblau
D.R.P. 129848 (B.) VI. 414.
in NaOH mit blauer Farbe lösl.

+ O

CO
NH
CO
CO
NH
CO
II.
Indanthrenblau R[2])
D.R.P. 129845 usw. (B.) VI. 412 ff.
Blaues Pulver in H_2SO_4: braun.

$\cdot H_2O$

Die Schmelztemperatur beträgt ca. 250° und das Eintragen in das schmelzende Alkali muß langsam, in kleinen Portionen erfolgen, da sonst Klumpen entstehen. Die Dauer der Schmelze beträgt 20—30 Minuten.

Meist reinigt man den Farbstoff, welcher aus der mit Wasser verdünnten Schmelze mit Luft „ausgeblasen" wurde, durch Umküpen[3]), d. h. man löst in alkalischem Hydrosulfit, filtriert und isoliert entweder das Alkalisalz des Leukokörpers I (Indanthrenblau RS) oder oxydiert wieder mit Luft, wodurch ein reines Indanthrenblau R erhalten wird. Die Ausbeuten erreichen 48% der Theorie. Das Indanthrenblau R färbt auf Baumwolle ein sehr reines Blau (Nuance des Vergißmeinnichts!) und ist gegen Licht absolut widerstandsfähig. Seine „Leukoverbindung" ist dunkelblau, bei zu starker Reduktion (alle vier CO-Gruppen) braun (siehe unten). Man hat über die Farbe des Indanthrenblau und seiner Leukoverbindung längere Abhandlungen geschrieben, welche erklären sollen, wieso das partielle Reduktionsprodukt dunkler gefärbt sei als das Hydroazin und wieso das Oxydationsprodukt des Farbstoffes, das Anthrachinonylazin, schwächer (gelb) gefärbt sei:

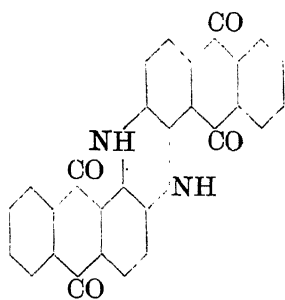
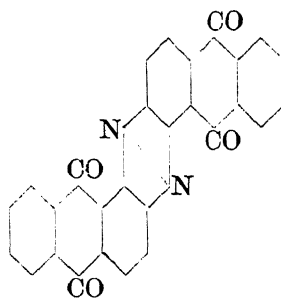
[1]) Z. f. F. u. T. Chem. (1902) 349.

[2]) Literatur groß, z. B. *R. Bohn*: Ber. 36, 930 (1903); 43, 99? (1910); *R. Scholl*: Ber. 36, 3410, 3437, 3710 (1903); 40, 320, 924 ff. (1907); siehe auch *Schultz*: Nr. 837 (1923).

[3]) D.R.P. 135407 (B.) VI. 415; D.R.P. 129848 (B.) VI. 414.

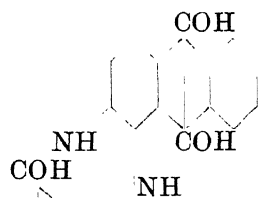
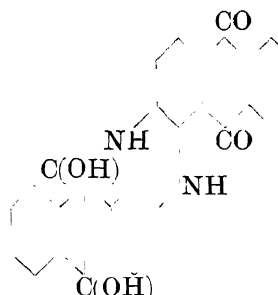
CO CO

NH CO N CO
CO NH CO N

CO CO

hellblau
Indanthrenblau R
Hydroazin

gelb
Oxydationsprodukt
Azin

COH CO

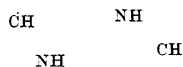
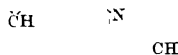
NH COH NH CO
COH NH C(OH) NH

COH C(OH)

braun
Dianthrahydrochinon-
dihydroazin

dunkelblau
Indanthrenblau RS.
Anthrahydrochinonanthra-
chinondihydroazin

Reduziert man Indanthren, so entsteht also zuerst ein Produkt, bei dem zwei CO-Gruppen reduziert sind, die sogenannte blaue Küpe, dann die braune Küpe, mit 4-COH-Gruppen, und bei weiterer, stärkerer Reduktion, zum Beispiel mit HJ und P, das entsprechende Anthracenderivat, das Dihydroanthrazin, das mit Luft äußerst leicht übergeht in das Azinderivat, das Anthrazin.

CH CH

CH NH CH N
NH CH CH

CH CH

Dihydroanthrazin

Anthrazin

Scholl, loc. cit.

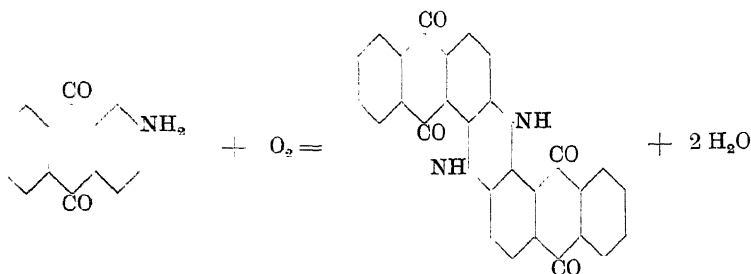
Man hat versucht, mittels der „Auxochromtheorie" derartige Erscheinungen zu erklären[1]) (s. auch Indanthrengelb). Ich möchte es mir versagen auf diese Diskussionen einzutreten, da sie sich vom theoretischen und vom technischen Standpunkte aus als vollkommen steril erweisen; einige Bemerkungen hierüber sind bei Anlaß der Besprechung von Konstitution und Farbe auf S. 28 gemacht worden.

---

[1]) Z. B. *Georgievics*: Farbenchemie 5, 409 ff. *Scholl*, loc. cit.

Theorie der Indanthrenbildung.

Die sehr unbefriedigenden Ausbeuten bei der Indanthrenschmelze, es werden wohl nie mehr als höchstens 48% an vollkommen reinem Indanthren gewonnen, hat zu sehr zahlreichen Deutungen dieses an sich äußerst einfachen Reaktionsmechanismusses geführt. Theoretisch genügt es ja, zwei Moleküle des β-Amidoanthrachinons „zusammen zu oxydieren",

CO NH$_2$ CO $+ O_2 =$ CO CO NH NH CO CO $+ 2 H_2O$

aber die beobachteten Tatsachen lassen sich in keiner Weise mit dieser Theorie vereinbaren. Immer entstehen in der Schmelze undefinierbare Nebenprodukte brauner Art und unter günstigen Bedingungen lassen sich aus der etwas anders geleiteten Schmelze ganz beträchtliche Mengen an chemisch reinem Alizarin isolieren. Dies ist ganz besonders dann der Fall, wenn nach dem Vorschlage von Sir *William Jackson Pope* die Schmelze in Gegenwart von Natriumformiat ausgeführt wird[1]).

Daß sich bei der Einwirkung von Alkalien auf β-Amidoanthrachinon Alizarin bildet, ist übrigens schon von *Liebermann* nachgewiesen worden[2]). Die Alizarinbildung findet besonders gegen 200° statt. Die Nebenprodukte werden von dem schmelzenden Ätzkali (Ätznatron gibt überhaupt keine praktischen Ausbeuten an Indanthren) bedeutend rascher zerstört als das Indanthren, eine Tatsache, welche auch den Gegenstand eines Patentes der *B.A.S.F.* bildet[3]). Dort wird sogar behauptet, daß durch langes Schmelzen von β-Amidoanthrachinon, oder durch Verwendung von ganz reinem β-Amidoanthrachinon (hergestellt aus dem reinen Sulfate der Base) ohne weiteres chlorechte Indanthrene entstehen, eine Behauptung, welche ich nicht bestätigen kann, indem chemisch reines Indanthren nur wenig chlorechter ist (Indanthrenbrillantblau).

Geht man mit der Temperatur der Schmelze höher, dann verschwindet das Alizarin, es wird vollständig aufgespalten (Benzoesäure und andere Zersetzungsprodukte entstehen) und es erscheint in der Schmelze das Flavanthren (s. d.), welches gegen 310° in größeren Mengen auftritt, während gleichzeitig das Indanthren progressiv zersetzt wird.

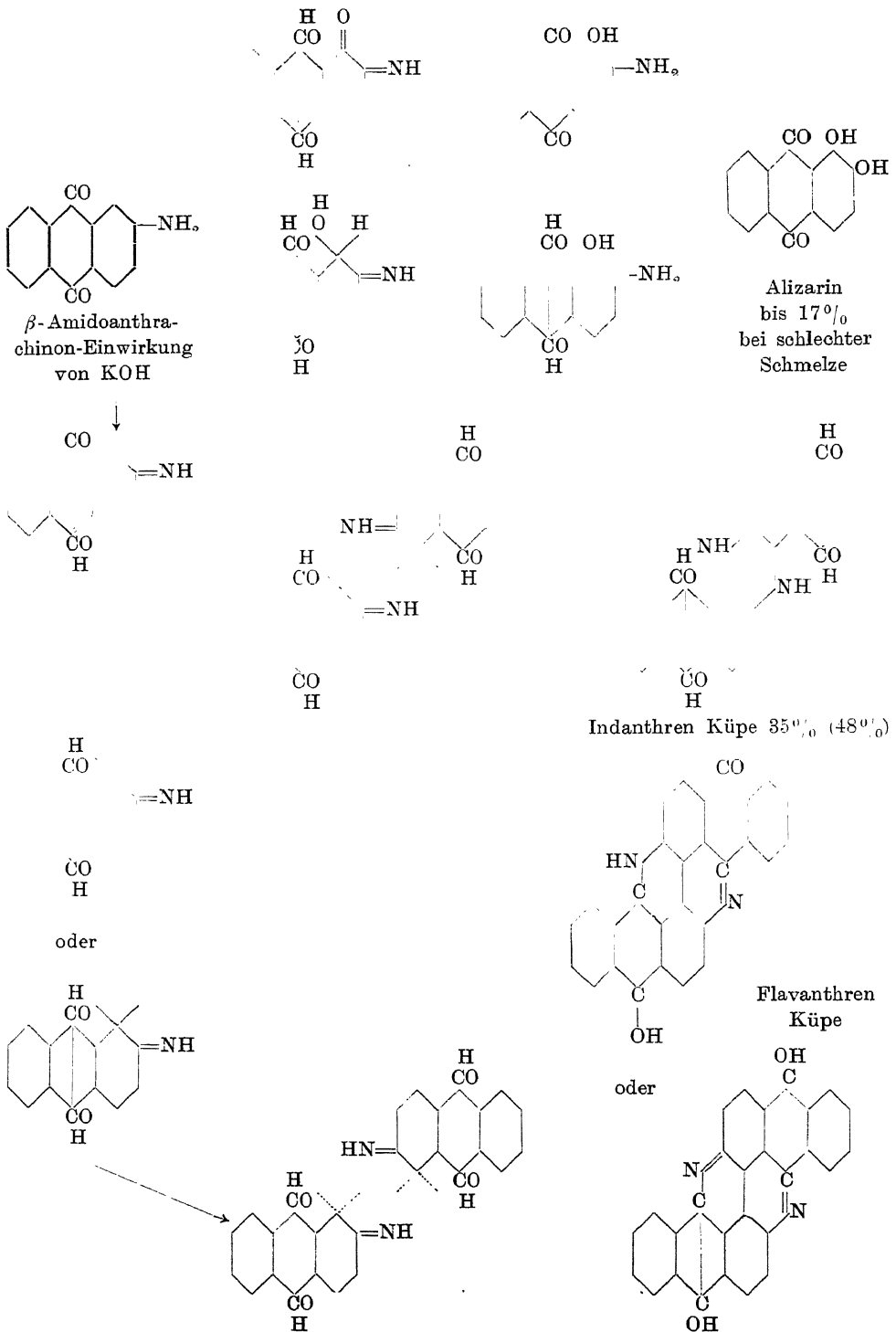
Oxydationsmittel, zur Schmelze zugesetzt, sind gefährlich, indem fast explosionsartige Zersetzung, sogar Aufglühen eintreten kann. (Eigene Versuche und freundliche Mitteilungen von verschiedener Seite.) Die Verhältnisse sind recht verwickelt und der Raum verbietet es hier auf diese interessante Reaktion näher einzutreten. Näheres findet man u. a. bei *Scholl* und *Stegemüller*[4]).

Auch *Barry Barnet* äußert sich in seinem ausgezeichneten Buche Anthracene and Anthraquinone auf S. 344 in ähnlichem Sinne wie *R. Scholl.* Ohne auf jene dort ausgesprochenen Ansichten einzugehen, möchte ich hier nur die Ansicht von Dr. *Schwenk* (Aussig) schematisch andeuten, eine Ansicht, welche mir als die wahrscheinlichste erscheint:

Die Bildungsweise des Indanthrens, Alizarins und Flavanthrenes, nach der Ansicht von Herrn Dr. *Erwin Schwenk* (Aussig) mit bestem Danke reproduziert.

1) Vgl. E.P. 162687 (1919); D.R.P. 382178 XIV. S. 871. 2) Ann. 212,

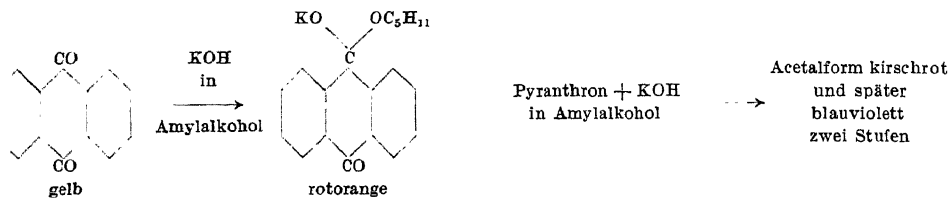
3) D.R.P. 396111 (*Frdl.*) XIV. S. 875.

4) Ber. 40, 924; und Monatshefte 32, 1035—42 (1911).

Ich möchte hier bemerken, daß alle Erklärungen der Indanthrenbildung von der Annahme ausgehen, daß, wie das auch Herr Dr. Schwenk annimmt, zuerst ein para-chinoides Gebilde entstehe. Es wird dabei nicht in Betracht gezogen, daß sicher die CO-Gruppe des Amidoanthrachinons eine zweifache Rolle spielen kann. Es bildet sich entweder das von Dr. Schwenk angenommene para-chinoide Alkaliadditionsprodukt, es kann aber auch durch Anlagerung von KOH oder Alkali-Alkoholat eine Art Acetalform entstehen.

Derartige Additionsverbindungen erkennt man bei verschiedenen Reaktionen, bei denen sich Küpenfarbstoffe bilden. Aber auch das Anthrachinon ist befähigt, beim bloßen Kochen mit Kaliumamylat eine rotorange Hydratform des Chinons zu bilden. Auch das Pyranthron (s. d.) gibt beim Kochen mit Amylalkohol und Kaliumhydroxyd eine tiefrote bis blauviolette Additionsverbindung, die sich beim Abkühlen wieder zersetzt.

Auch die Anthrachinonsulfosäuren sowie das Nitroanthrachinon zeigen in Gegenwart von Alkali einen deutlichen Farbenumschlag, der ja auch bei den Sulfosäuren des Nitronaphthalins immer beobachtet wird:

CO / CO — gelb — KOH in Amylalkohol → KO, OC_5H_{11}, C / CO — rotorange

Pyranthron + KOH in Amylalkohol → Acetalform kirschrot und später blauviolett zwei Stufen

Beobachtungen mit Dr. *W. Anderau* (1926).

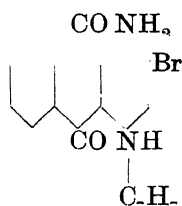
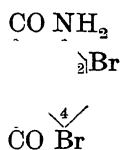
Die einzige ungünstige Eigenschaft des Indanthrens ist die mangelhafte Chlorechtheit, indem durch Chlor und Hypochlorit die Wasserstoffatome des Dihydroazinringes oxydiert resp. substituiert werden. Die entstehenden Verbindungen, das „Azin“ resp. das „Chloramin“ >N.Cl sind gelb, werden jedoch durch Reduktionsmittel (SO_2) sofort in Indanthren zurück verwandelt. Durch Halogenieren des Indanthrens mit Königswasser (!) $SOCl_2$; SO_2Cl_2; $SbCl_5$; Br usw. oder auch durch eine andere Synthese (s. S. 593) gelangt man zu chlorierten und bromierten Indanthrenen (**Marke GCD** u. a. m.)[1]), welche gegen Halogene und Oxydationsmittel viel widerstandsfähiger sind und alle Wünsche des Baumwollfärbers erfüllen. Auf Seide zieht Indanthren schlecht und wird wenig verwendet, auf Wolle zieht es ganz ungenügend. Einige Halogenindanthrene sind kalkempfindlich, d. h. die Küpe wird durch hartes Wasser gefällt. S. z. B. D.R.P. 397822 XIV. 875 (Chlor-Bromindanthren).

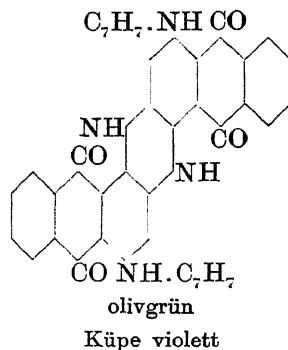
Neben der genannten Methode zur Gewinnung des Indanthrens gibt es noch einige andere, welche eine gewisse Bedeutung erlangt haben. Das eine Verfahren geht vom 1-Amido-2-Bromanthrachinon aus und kondensiert dieses „mit sich selbst“. Diese Reaktion verläuft analog der Kondensation des 1-Amido-2.4-dibromanthrachinons mit p-Toluidin (Alizarinreinblau B). Man nimmt diese Kondensation in Nitrobenzol (Naphthalin) bei 200° vor, wobei wasserfreies Natriumacetat oder NaOH die freiwerdende Bromwasserstoffsäure bindet, währenddem Kupferpulver als Katalysator die Reaktion befördert. Die Reaktion wurde durch einen Zufall aufgefunden, als man zur Darstellung des Alizarinreinblau B an Stelle eines

---

[1]) D.R.P. 155415; D.R.P. 138167 (B.) VII. 230, 229; D.R.P. 157449 (B.) VIII. 251; D.R.P. 287590 (M.) XII. 480. S. a. die elegante Chlorierungsmethode von *Cassella*. (E.P. 234950 [1924].) Einwirkung von Chlor auf Indanthren in Schwefelchlorür bei 240° in Gegenwart von Jod oder Quecksilber. Es sollen sehr reine und chlorechte Produkte entstehen.

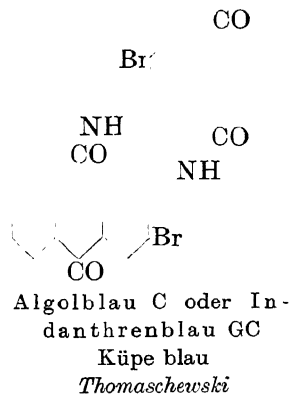
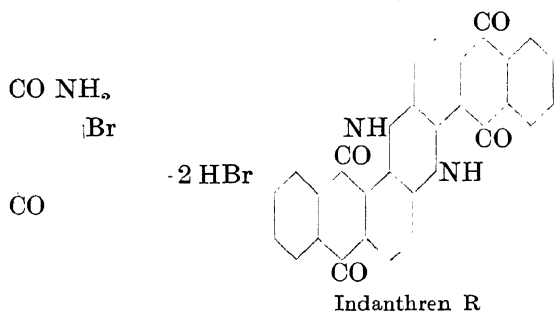
eisernen Apparates einen solchen mit Kupferdeckel verwendete. Dabei entstand aus dem gebildeten Alizarinreinblau (Base) durch weitere Kondensation das Di-Tolylamidoindanthren[1]).

CO NH_2 Br CO Br | CO NH_2 Br CO NH C_7H_7 | C_7H_7.NH CO NH CO CO NH CO NH.C_7H_7

Alizarinreinblau (Base) siehe S. 515

olivgrün Küpe violett

Wenn man das 1-Amino-2-Brom-Anthrachinon verwendet, gelangt man direkt zum einfachen Indanthren[2]):

CO NH_2 Br CO − 2 HBr | CO NH CO CO NH CO | CO Br NH CO CO NH Br CO

Indanthren R

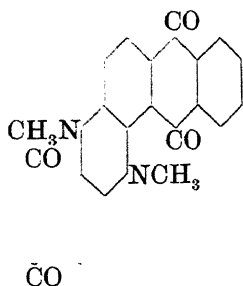
Algolblau C oder Indanthrenblau GC Küpe blau *Thomaschewski*

D.R.P. 158287 VIII. 341.

Diese interessante Reaktion kann, schon wegen der Schwierigkeit der Beschaffung reinen 1-Amido-2-Bromanthrachinons, nicht mit der *Bohn*schen Alkalischmelzmethode in Wettbewerb treten, dagegen hat das N-Dimethylindanthren, nach dem gleichen Verfahren dargestellt, Bedeutung erlangt. Man erhält es in guter Ausbeute durch Kondensation zweier Moleküle 1-Methylamido-2-Bromanthrachinon, nach dem oben angeführten Reaktionsschema. Das Produkt färbt ähnlich dem Indanthren, und ist etwas besser chlorecht, weil in Folge der CH_3-Substitution der beiden NH-Gruppen Halogen weniger leicht einwirkt[4]). Der Farbstoff kommt unter dem Namen Algolblau K in den Handel (Formel siehe weiter unten). Analog gewinnt man das Algolblau 3 G aus 1-Amino-2-Brom-4-Oxyanthrachinon:

[1]) Bull. Mulhouse 1914, S. 447 (*Kugel*), D.R.P. 158287 (By.) (2. Beispiel) VIII. 341.
[2]) D.R.P. 158287 (By.) VIII. 341 (1903).
[3]) Aus 2-Amido-1.3-di-Bromanthrachinon D.R.P. 158474 (By.) VIII. 342 (*Kugel*).
[4]) Algolblau K wird mit NaOCl schwach grünstichig.

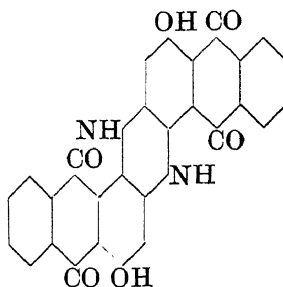
CO

CH_3N CO CO NCH_3

CO

Algolblau K od. Indanthrenblau RK (Küpe dunkelbraun)
$\lambda = 700,5$ in Xylol
Patentliteratur groß
D.R.P. 158287 (By.-*Kugel*) VIII. 341.
Vgl. D.R.P. 193121 (By.) IX. 783.
D.R.P. 240265 (By.) X. 700.
Ausfärbg.: Färberztg. 1910, Beil. 21.

OH CO

NH CO CO NH

CO OH

Algolblau 3 G od. Indanthrenblau 5 G (Küpe blau)
Nicht chlorecht!
D.R.P. 193121 (By.) IX. 783.
Färberztg. 1907, Beil. 22.

Meist kommt das Monomethylderivat in den Handel.

An dieser Stelle sei auch das Algolgrün B erwähnt.

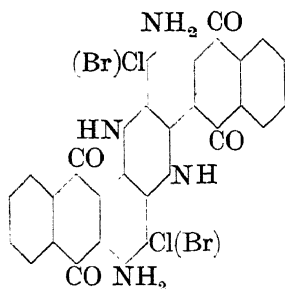
NH_2 CO

(Br)Cl

HN CO CO NH

Cl(Br)

CO NH_2

Dargestellt aus 1.4-Diamino-2 3-dibrom-(Cl)-Anthrachinon nach erwähnter Methode

Algolgrün B = Indanthrengrün BB (Küpe blaugrün)
etwas alkaliempfindlich
D.R.P. 158287 (By.) VIII. 341; D.R.P. 193121 (By.) IX. 783.

Es ist auch statt des Diamidoderivates das Dinitroprodukt im Handel.

Das Algolblau K ist einer der echtesten Farbstoffe der ganzen Reihe. Algolblau 3 G wird besonders im Kattundruck gerne verwendet. Ähnliche oder gleiche Farbstoffe erhält man durch Oxydation des Indanthrens mit Schwefelsäure und Chromsäure[1]).

Neben diesen Derivaten des Indanthrens sind noch viele bekannt geworden. Sie werden auf ähnlichem Weg erhalten, haben aber bis jetzt keine technische Bedeutung erlangt[2]).

Weitere Bildungsweisen des Indanthrens seien der Merkwürdigkeit halber hier noch erwähnt.

Man hat gefunden, daß durch bloße Einwirkung von Chlor auf α-Amidoanthrachinon bei 220° Indanthren gebildet wird[3]). Ferner entsteht Indanthren, wenn β-Amidoanthrachinon, mit KOH und Äthylalkohol innig gemischt, der Luft ausgesetzt wird[4]).

---

[1]) D.R.P. 227790 (By.-*Bohn*) X. 694. Indanthrenblau 3 G, 2 GS (Küpe blau, Baumwolle grünstichig blau).
[2]) Sulfosäuren, Nitro- und Amidoprodukte. Vgl. IX. 779 ff.
[3]) D.R.P. 161923 (By.) VIII. 344 (1904).
[4]) D.R.P. 287270 (B.) XII. 431 (1914) II. Beispiel.

CO NH_2

$+ Cl_2$ 220°

CO

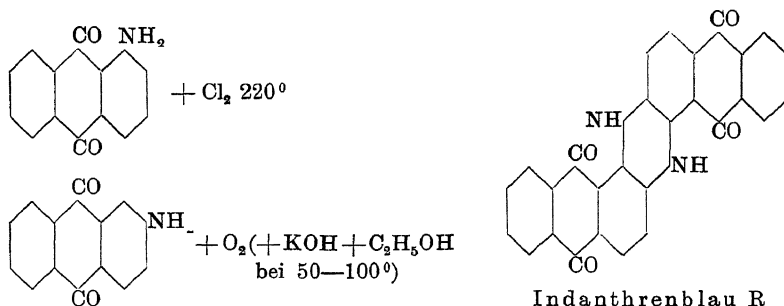
CO

NH

$+ O_2 (+ KOH + C_2H_5OH$ bei 50—100°)

CO

CO NH CO CO NH CO

Indanthrenblau R

Die Ausbeuten scheinen nicht befriedigend zu sein[1]) und eine Erklärung des Reaktionsvorganges steht noch aus. Auch die in den D.R.P. 186636/7; IX. 777/8 (B.) beschriebenen Verfahren, welche aus α-Amidoanthrachinon durch bloßes Erhitzen mit HCl oder Salzen in wässeriger Lösung bei 250° Indanthren erhalten, sind nicht technisch, ebenso nicht die bloße Oxydation von β-Amidoanthrachinon mit MnO_2, PbO_2, $K_2Cr_2O_7$ [2]).

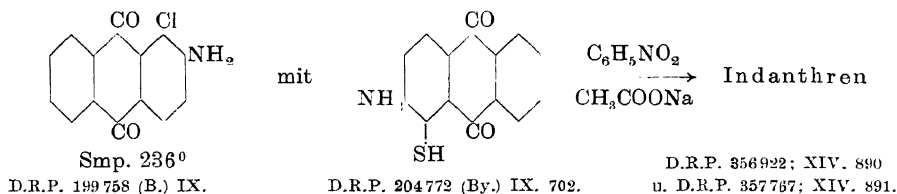
Eine interessante Synthese von Indanthren ist neuerdings von *Kopetschni* zum Patent angemeldet worden. Man kondensiert 1-Chlor-2-Amido-Anthrachinon mit 1-Mercapto-2-Amido-Anthrachinon und soll glatt Indanthren erhalten.

CO Cl NH_2 CO — Smp. 236° — D.R.P. 199758 (B.) IX.

mit

CO NH SH CO — D.R.P. 204772 (By.) IX. 702.

$\xrightarrow[CH_3COONa]{C_6H_5NO_2}$ Indanthren

D.R.P. 356922; XIV. 890 u. D.R.P. 357767; XIV. 891.

Teilweise isomere Indanthrene (1.2; 2.3 u. a. m.) sind z. B. in dem D.R.P. 170562 (By.) VIII. 348 (1904) beschrieben, sowie Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Indanthren, gelöst in Schwefelsäure [3]), wobei vielleicht das Algolblau K entsteht[4]). Es würde zu weit führen nur alle Patente aufzuzählen und es muß auf die *Friedländer*sche Zusammenfassung verwiesen werden.

Durch Sulfuration dieser unlöslichen Produkte entstehen saure Wollfarbstoffe[5]), welche sehr echt sind, bis jetzt aber keine Bedeutung erlangt haben. Dagegen findet Indanthren und Analoge ausgedehnte Verwendung im Lithographendruck, sowie an Stelle des ähnlich gefärbten, aber für gewisse Zwecke nicht genügend echten Ultramarins (Zucker, Fresco-Reklame u. a. m.). Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Chlorophyll, welches z. T. durch das viel echtere Alizarincyaningrün G zum „Schönen" von Pflanzenölen verdrängt wird. Konkurrenten des Indanthrens sind der Tetrabromindigo, Hydronblau und Pyrogenindigo. Sie alle erreichen das Indanthren in bezug auf Lichtechtheit nicht ganz, dagegen ist Cibablau 2 B (Tetrabromindigo) chlorechter und Hydronblau ausgiebiger (siehe auch unter Polyazofarbstoffe, Benzolichtblau).

1) Nach eigenen Versuchen.

2) D.R.P. 139633 (Bad.); D.R.P. 141355 (Bad.) VII. 227.

3) D.R.P. 159942 (By.) VIII. 350 (1904) *R. E. Schmidt.* Vgl. auch D.R.P. 160814 (B.) VIII. 353 (Indanthrenmarron R).

4) *Sandmeyers* Alkylierung von Phenylhydrazin und Toluidin mit CH_2O D.R.P. 75854 (*Geigy*) III. 22 gibt uns einen Fingerzeig, daß die Reaktion eine einfache Methylierung darstellt. Vgl. Helv. chim. act. 6, 150 (1923). S. auch die Darstellung von 1-Methylamidoanthrachinon n. d. D.R.P. 156056 [By]; VIII. 288; dieses Buch S. 494.

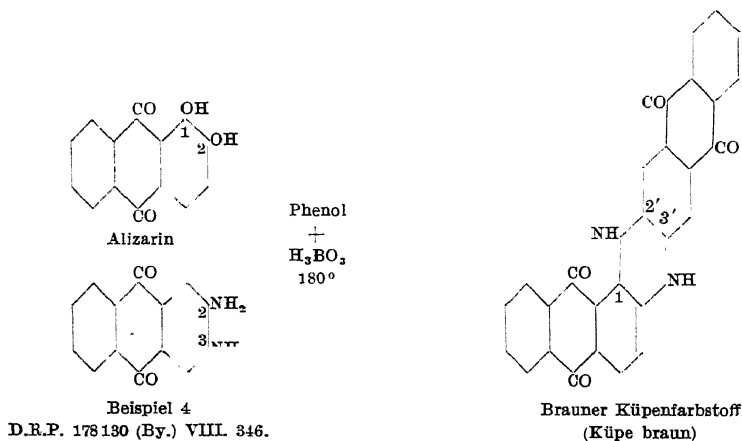
5) D.R.P. 129847 (Bad.) VI. 413 und D.R.P. 216891 (Bad.) IX. 782.

Die wichtigeren Marken der Anthrachinonyldihydroazine sind nachfolgend zusammengestellt:

Indanthrenblau RS, R, X	=	Indanthren
RG	=	Monobromindanthren
GC	=	Dibromindanthren D.R.P. 138167 (B.) VII. 229.
GCD	=	Dichlorindanthren D.R.P. 155415 (B.) VII. 230. D.R.P. 229166 (By.) X. 695.
CE	=	Chlorindanthren D.R.P. 168042 (B.) VIII. 352. D.R.P. 157449 (B.) VIII. 351.
Algolblau CF, C	=	Dibromindanthren D.R.P. 158474 (By.) VIII, 342.
„ 3 G Indanthrenblau 3 G.	=	Dioxyindanthren D.R.P. 193121 (By.) IX. 783.
Algolblau K	=	N-Dimethylindanthren D.R.P. 158287 (By.-Kugel) VIII. 341.
Indanthrengrün = Algolgrün	=	Diamidodichlorindanthren (4; 4′; 3; 3′) D.R.P. 158287 (By.) VIII. 341. D.R.P. 193121 (By.) IX. 783.

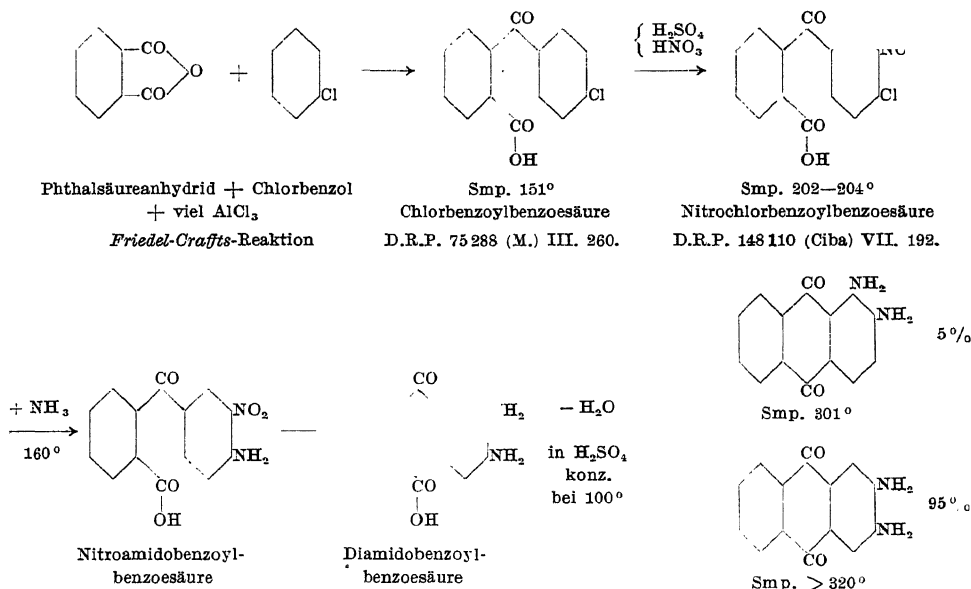
Seitdem die Patente erloschen sind, versuchen viele Fabriken diese Produkte zu fabrizieren, was einen Preissturz und Überproduktion bedingt hat.

Neben den 1.2-, 1′.2′-Dianthrachinonylendihydrazin (Indanthren) ist auch das 1.2-, 2′.3′-Derivat erhalten worden. Man erhält es durch Kondensation von Alizarin mit 2.3-Diamidoanthrachinon in Phenol unter Mitwirkung von Borsäure.

Das 1.2-Diaminoanthrachinon liefert mit Alizarin das gewöhnliche Indanthren loc. cit.

Interessant ist, daß ein solches Produkt braun ist. Es hat keine technische Bedeutung. Auch die andern acht im gleichen Patente besprochenen Farbstoffe aus Purpurin, Alizarinblau, β-Nitroalizarin usw. bieten nur wissenschaftliches Interesse. Ferner sind in dem D.R.P. 170562 (By.) VIII. 348 ähnliche Farbstoffe aus 2.3-Diamidoanthrachinon und einer Reihe von o-Diketonen beschrieben, welche als Azine gelb sind, die aber bis jetzt keine technische Verwendung gefunden haben.

Das 2.3-Diamidoanthrachinon erhält man leicht nach folgendem Schema:

Phthalsäureanhydrid + Chlorbenzol + viel $AlCl_3$ *Friedel-Crafts*-Reaktion → Smp. 151° Chlorbenzoylbenzoesäure D.R.P. 75288 (M.) III. 260. → (H_2SO_4, HNO_3) → Smp. 202—204° Nitrochlorbenzoylbenzoesäure D.R.P. 148110 (Ciba) VII. 192.

→ ($+ NH_3$, 160°) Nitroamidobenzoylbenzoesäure — Diamidobenzoylbenzoesäure ($- H_2O$ in H_2SO_4 konz. bei 100°) → Smp. 301° (5%) und Smp. > 320° (95%)

Über „gemischte" Anthrachinon-Indigofarbstoffe siehe anschließend bei den Indogeniden S. 468.

Die o-Diaminoanthrachinone 1.2 und 2.3 können auch dargestellt werden aus den Nitroamidoanthrachinonen

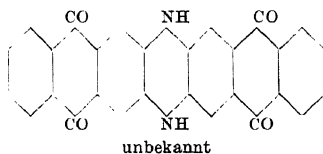
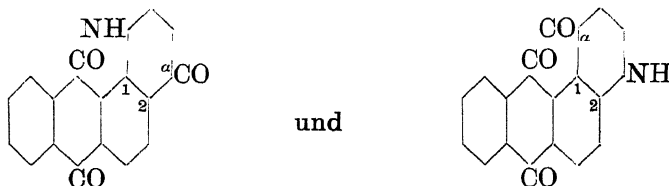
Smp. 310—312° und Smp. 316—317°

(erhalten durch Nitrierung und Reduktion von β-Amidoanthrachinon vgl. S. 487 u. 493).

Die Darstellung des 2.3, 2'.3'-Indanthrens ist noch nicht gelungen.

unbekannt

Anthrachinonylen-Acridone.

und

Acridone des Anthrachinons sind in großer Zahl von *A. Lüttringhaus, F. Ullmann, A. Schaarschmidt* und *R. Scholl* beschrieben worden. Sie entstehen leicht durch verschiedene Reaktionen, die wissenschaftlich keine

Überraschungen bringen. Dagegen zeigen verschiedene Farbstoffe dieser Gruppe bemerkenswerte technische Eigenschaften. Wichtig sind nur die 2.1-Acridone; die 1.2-Verbindungen haben keine Bedeutung.

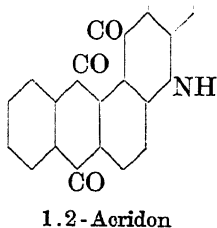
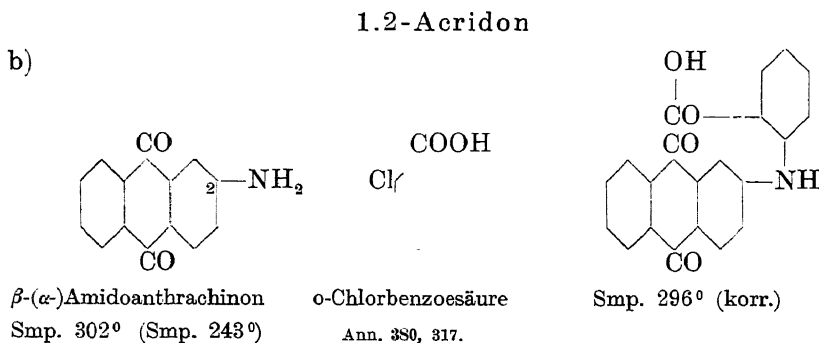
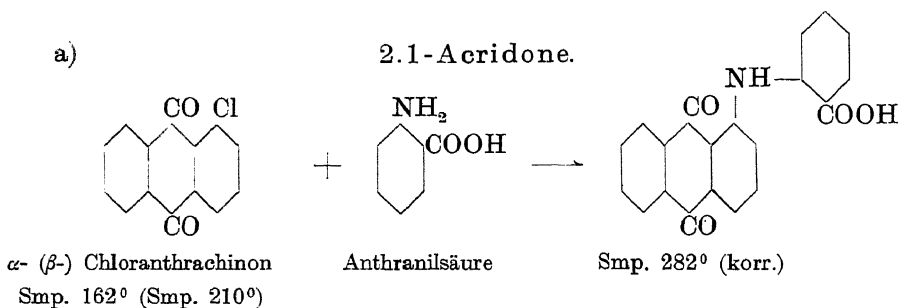
Man gewinnt die 2.1-Acridone des Anthrachinons z. B. durch Kondensation von α-Chloranthrachinon mit Anthranilsäure unter Mitwirkung von Natriumacetat und etwas „Naturkupfer"[1]. Die einfachsten Derivate ziehen mäßig gut auf Baumwolle, dagegen erhöht Halogenierung oder Amidierung die Affinität zur Faser[2]. Die *Ullmann*sche Methode wird in zwei Modifikationen ausgeübt. Die Formeln besagen das Nötige:

a) 2.1-Acridone.

α- (β-) Chloranthrachinon Smp. 162° (Smp. 210°) + Anthranilsäure → Smp. 282° (korr.)

1.2-Acridon

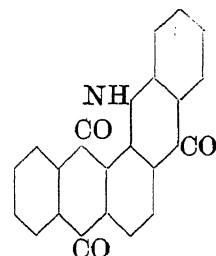
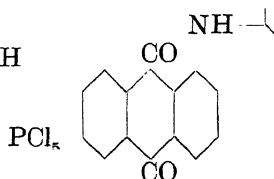
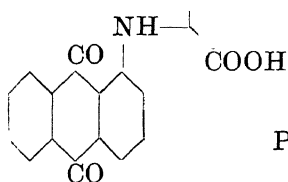
b)

β-(α-)Amidoanthrachinon Smp. 302° (Smp. 243°) + o-Chlorbenzoesäure Ann. 380, 317. → Smp. 296° (korr.)

1.2-Acridon

Der Ringschluß erfolgt durch Behandeln mit PCl_5 oder H_2SO_4 konz. Die mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Säurechloride werden mit Aluminiumchlorid in das Acridon verwandelt.

[1] Ann. 381, 1.

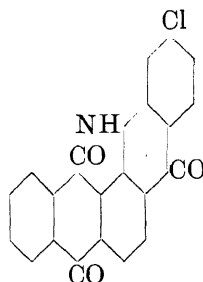
[2] D.R.P. 233038 (Agfa) X. 704; D.R.P. 238977 (Agfa) X. 706 u. ff.

NH — COOH CO CO PCl₅ NH CO CO NH CO CO CO

D.R.P. 221853 (*Ullmann*) X. 703 ff.

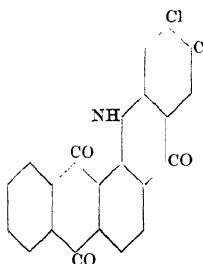
Smp. 380°
2.1-Acridon

Diese Farbstoffe sind sehr lichtecht, aber schwach und z. T. alkaliempfindlich [1]). Dagegen sind die Halogenderivate, welche in p-Stellung zum CO [2]) substituiert sind, rein blaurot (Türkischrotnuance).

Die gleichen Produkte erhält man nach dem Verfahren der *B. A. S. F.* (*A. Lüttringhaus*), indem man vom 1-Chlor-2-Carboxylanthrachinon oder 1-Nitro-2-Carboxylanthrachinon nach D.R.P. 229394 (Bad.) X. 601 ausgeht und dieses mit verschiedenen Aminen kondensiert, s. Beispiel 4:

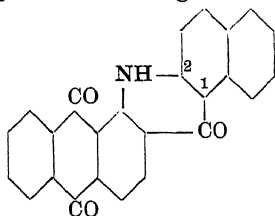
Cl NH CO CO CO

Küpe violett

Indanthrenviolett RRK

Cl Cl NH CO CO CO

Küpe rotviolett
Colour Index 1161

wird erhalten durch Chlorieren des 2.1-Phenylakridons (D.R.P. 258561 (Bad.) XI. 671) oder aus 1-Chloranthrachinon-2-Carbonsäure mit 3.4-Dichloranilin, loc. cit.

Der Ringschluß erfolgt in einer Operation durch Behandeln mit PCl_5 in Benzol und darauffolgende Einwirkung von Aluminiumchlorid.

NH — 2 1 CO CO CO

Ein Naphthalinderivat ist das
Indanthrenrot BN oder RK
ziegelrot; Küpe violett.
Z. f. F. u. T. Chem. 51 (1912).

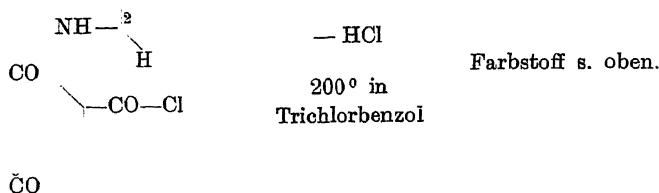
2.1-Anthrachinonylen-1.2Naphthylenacridon
D.R.P. 237236 (*B. A. S. F.*) X. 708 (1910).

[1]) Ann. 380, 340; 381, 6.
[2]) D.R.P. 245875 (M.) X. 719 sowie D.R.P. 237236 (B.) X. 708.

Das Zusatzpatent 237237 X. 710 (1910) beschreibt die Darstellung dieser Acridone durch einfaches Erhitzen der Säurechloride:

NH— H
CO
—CO—Cl
CO

— HCl
200° in Trichlorbenzol

Farbstoff s. oben.

Durch Halogenierung erhält man gelbbraune Farbstoffe [1]).

Auch durch Behandeln des Säurechlorides mit wässerigem Natriumhydrosulfit oder andern Reduktionsmitteln kann man den Ringschluß bewirken [2]).

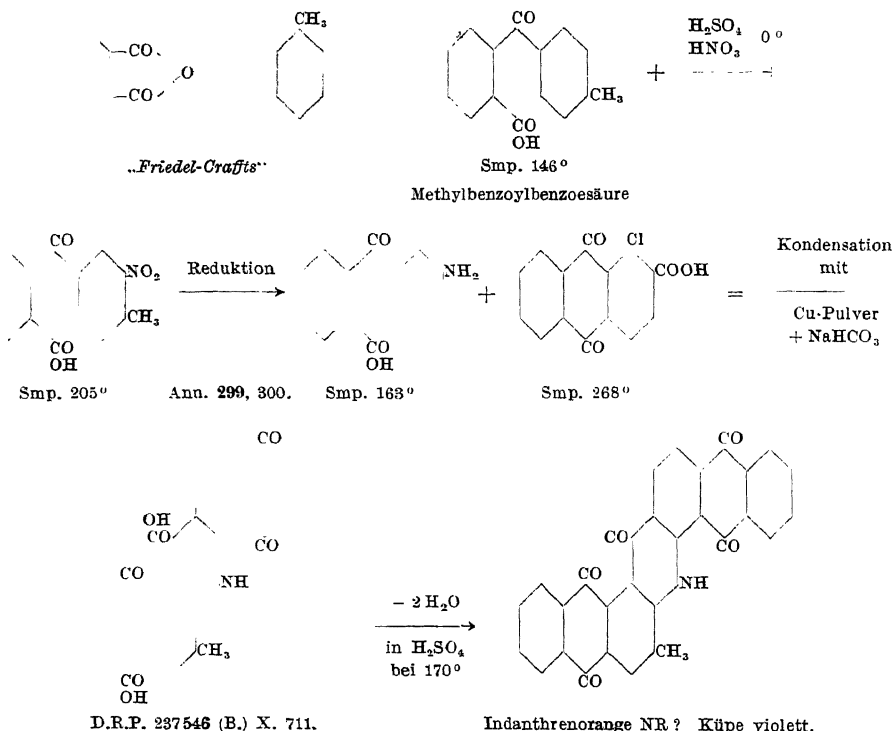
Man ist auch in analoger Weise, wenn auch auf einem Umweg, zum Dianthrachinonylacridon gelangt, dem Analogon des Indanthrens. Derartige Produkte färben sehr echte Orangetöne und kommen unter dem Namen Indanthrenorange (?) in den Handel [3]). Die Bildungsweise erhellt folgendes Schema:

—CO—O—CO— + CH_3-Benzol → „Friedel-Crafts"

Methylbenzoylbenzoesäure (CO, CH_3, CO OH), Smp. 146° + H_2SO_4, HNO_3 0° →

CO, NO_2, CH_3, CO OH — Smp. 205° — Reduktion (Ann. 299, 300.) → CO, NH_2, CO OH — Smp. 163° + CO Cl COOH CO — Smp. 268° = Kondensation mit Cu-Pulver + $NaHCO_3$ →

CO, OH CO, CO, CO, NH, CH_3, CO OH — D.R.P. 237546 (B.) X. 711. — $- 2 H_2O$ in H_2SO_4 bei 170° →

CO, CO, CO, CO, NH, CH_3, CO — Indanthrenorange NR? Küpe violett.

Dieser Umweg wird eingeschlagen, weil bei der Kondensation von Chloranthrachinoncarbonsäuren mit Aminoanthrachinonen der größte Teil der Carbonsäure unter CO_2-Abspaltung zersetzt wird.

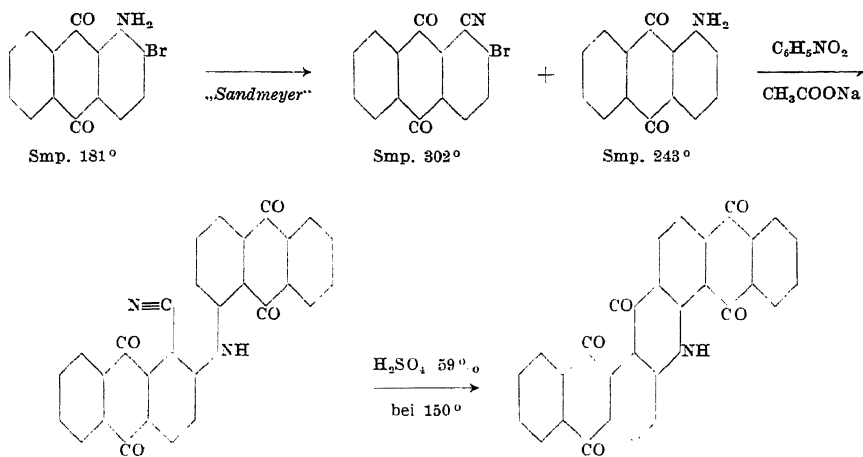
Es kann das beschriebene Verfahren auch noch umgangen werden, wenn man an Stelle der freien Carbonsäure den 1-Chlor-2-Carbonsäureester mit Aminoanthrachinonen [4]) kondensiert oder wenn man die Kondensation mit Erdalkalicarbonaten oder Hydroxyden [5]) vornimmt.

Eine dem gleichen Zweck dienende, sehr interessante, von *Schaarschmidt* aufgefundene Synthese geht von 1-Cyan-2-Bromanthrachinon aus, das mit Amidoanthrachinonen kondensiert wird.

[1]) Vgl. D.R.P. 242063 (B.) X. 715.
[2]) Siehe *Ullmann*: Ann. 381, 8.
[3]) Vgl. D.R.P. 268219 (B.) XI. 665.
[4]) D.R.P. 256344 (Bad.) XI. 597.
[5]) D.R.P. 263219 (Bad.) XI. 665.

CO NH$_2$ Br CO — „Sandmeyer" → CO CN Br CO + CO NH$_2$ CO — $C_6H_5NO_2$ / CH_3COONa →

Smp. 181° Smp. 302° Smp. 243°

N≡C CO CO NH CO CO — H_2SO_4 59 % bei 150° → CO CO CO NH CO CO

Auf Baumwolle rotorange. Küpe violett.

Ann. 405, 95. D.R.P. 269800 (*Schaarschmid*) XI. 670.

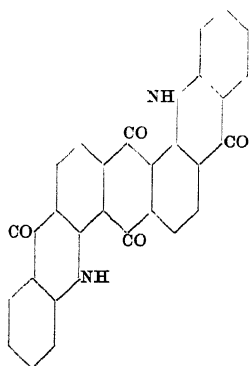
Während das Anthrachinonylen- (2.1-) Acridon farbschwach ist, zeigt das aus 1.5-Dichloranthrachinon erhältliche 2 1.6.5-Bisacridon bedeutend bessere Eigenschaften. Derartige Körper wurden von *F. Ullmann* beschrieben, und haben wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften Eingang in die Färberei gefunden. (Wie erwähnt, können sie natürlich auch über das Diamidoanthrachinon und o-Chlorbenzoesäure fabriziert werden.)

CO Cl 1 5 Cl CO NH$_2$ COOH

Smp. 245°

NH CO COOH COOH CO NH — $-2\,H_2O$ in konz. H_2SO_4 →

Smp. 349°

NH CO CO CO CO NH

Indanthrenviolett RN extra. Küpe blauviolett.

D.R.P. 234977 (*B. A. S. F.-Ullmann*) X. 713 (1909). Ann. 381, 1.

Sehr komplizierte Küpenfarbstoffe sind ferner erhalten worden durch Acridonbildung bei Dianthrachinonylen, wobei blauviolette wertvolle Produkte entstehen. Das D.R.P. 240002 (*B. A. S. F.*) X. 714 beschreibt einen solchen Farbstoff, der eine Kombination des Pyranthrons (s. d.) mit dem Indanthrenviolett RN darstellt:

CO Cl, CH_3, CO, CO, CH_3, Cl CO

2.2'-Dimethyl-4.4'-Dichlor-1.1'-Dianthrachinonyl

NH_2, COOH

NH, CO, COOH, CH_3, CO, CO, CH_3, COOH, CO, NH

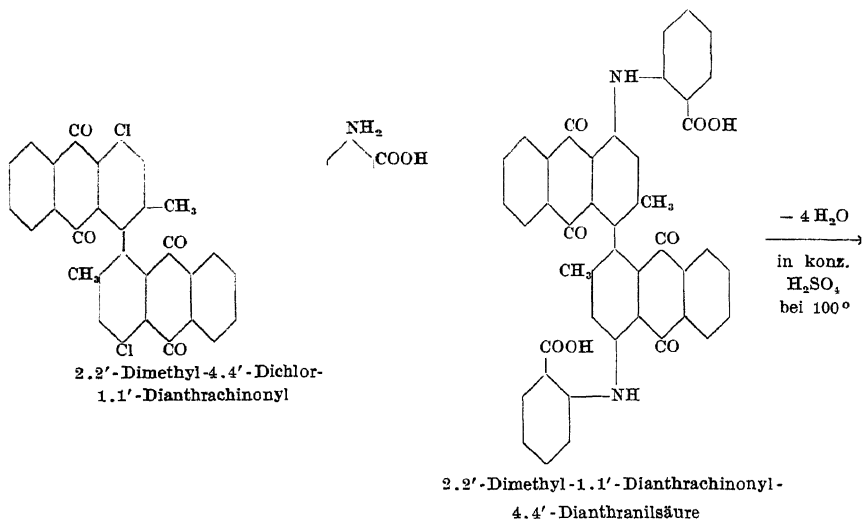
$- 4\,H_2O$ in konz. H_2SO_4 bei 100°

2.2'-Dimethyl-1.1'-Dianthrachinonyl-4.4'-Dianthranilsäure

NH, CO, CO, HC, C, C, CH, CO, CO, NH

Die 4 Schraffenfelder zeigen das „Pyren".

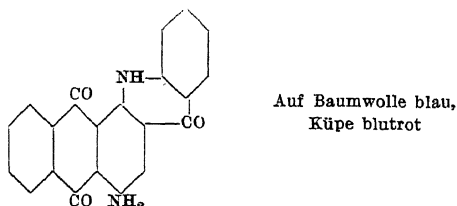
Diacridon des Pyranthrons.

Blauviolett (Küpe rot)

Ob derartige Produkte im Handel sind, ist mir nicht bekannt.

Durch Substitution dieser Acridone mit verschiedenen Radikalen gelangt man zu neuen Farbstoffen. So entsteht aus dem Indanthrenrot BN durch Bromierung oder Chlorierung[1]) in konz. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Jod ein Rotorange von ausgezeichneten Eigenschaften. Küpe violett. (Indanthrengoldorange R?).

Ferner hat man das 4-Amido-2.1-Anthrachinonylenacridon erhalten:

NH, CO, CO, CO NH_2

Auf Baumwolle blau, Küpe blutrot

vgl. Ann. 381 (1). D.R.P. 243586 (M.) X. 716.

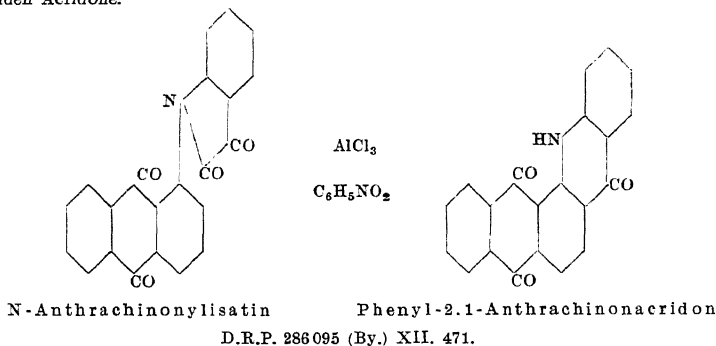
[1]) D.R.P. 242063 (B.) X. 715 und D.R.P. 233038 (Agfa) X. 704.

Man erhält es aus dem 1.4-Leuko-Diamido-Anthrachinon und o-Cl-Benzoesäure und nachheriger Kondensation mit Chlorsulfonsäure oder durch Nitrieren des Acridons und Reduktion[1]) mit verschiedenen Substituenten in der NH_2-Gruppe (Benzoyl, Phenyl, Anthrachinonyl usw.). Die Nuancen variieren von Schwarzrot bis Grün[2]). Die gleichen Produkte sind dargestellt worden aus Br-Anthrachinonacridon und Aminen[3]).

Interessant ist noch eine weitere Synthese von Anthrachinon-Acridonen. Sie geht aus von N-Anthrachinonyl-Isatinen (aus Chloranthrachinon mit Isatin oder α-Arylamidoanthrachinon mit Oxalylchlorid[4]) und erhitzt diese mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol, oder auch nur mit verdünnten Alkalien. Es entstehen die entsprechenden Acridone.

N CO CO CO CO — $AlCl_3$ / $C_6H_5NO_2$ — HN CO CO CO

N-Anthrachinonylisatin   Phenyl-2.1-Anthrachinonacridon

D.R.P. 286095 (By.) XII. 471.

Neben den erwähnten Darstellungsmethoden und Acridonen gibt es noch eine ganze Reihe von Synthesen und neuen Körpern wie Halogen-, Nitro-, Amido- Imido-, Benzoyl-, Acetyl- und Sulfo-Derivate, die alle kein weiteres Interesse besitzen.

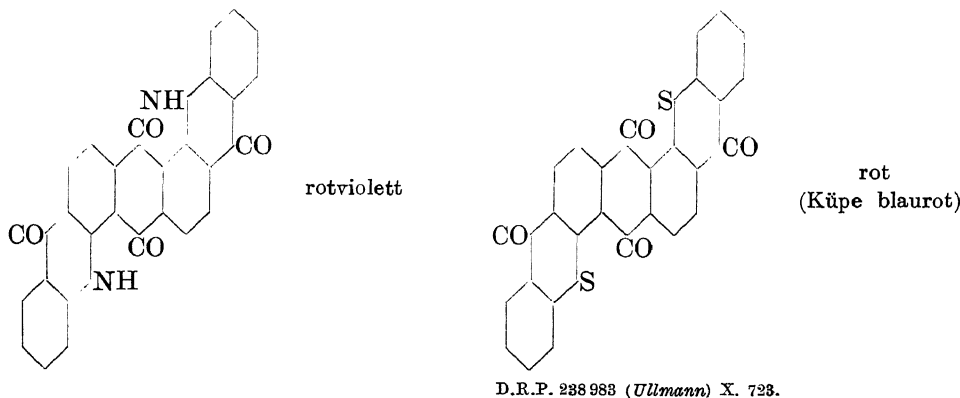
Es existieren bis 1923 ungefähr 45 Patente und Patentanmeldungen über dieses Gebiet.

Natürlich hat man auch an Stelle der NH- und CO-Gruppe in fast allen der besprochenen Acridone andere Gruppen eingeführt (s. S. 585). Wenige der außerordentlich zahlreichen bekannt gewordenen Verbindungen haben technisches Interesse. So hat man die Xanthone, Thioxanthone, die Oxazine, Thiazine[5]), Sulfide usw. beschrieben.

Interessant sind vor allem die Thioxanthone, die besonders von *Ullmann* und *Schaarschmidt* bearbeitet[6]) wurden. Die Nuancen dieser Verbindungen sind jenen der Acridone sehr ähnlich, indem der Ersatz der NH-Gruppe durch S keinen sehr großen Einfluß ausübt:

NH CO CO CO CO NH — rotviolett

S CO CO CO CO S — rot (Küpe blaurot)

D.R.P. 238983 (*Ullmann*) X. 723.

Von den vielen Varianten[6]) sind einige in der Technik verwendet

[1]) D.R.P. 238977 (Agfa) X. 706. [2]) D.R.P. 239543 (M.) X. 716. [3]) D.R.P. 236441 (Agfa) X. 705.
[4]) D.R.P. 236407 (By.) X. 632. [5]) D.R.P. 248171 [*Isler* (B.)] XI. 658.
[6]) *Ullmann*: D.R.P. 242386, X. 724; *Schaarschmidt*: D.R.P. 250271 und 250272 (By.) 681; D.R.P. 269800, XI. 670; D.R.P. 243587 (M.) X. 728, 231854 (M.) X. 730, 248996 (B.) XI. 675, 248469 (M.) X. 729.

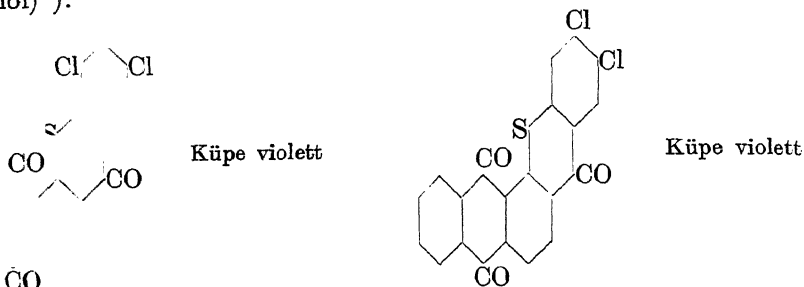
Für ihre Darstellung gilt das bei den Acridonen Gesagte, nur verwendet man an Stelle der aromatischen Amine, der Anthranilsäure und des o-Chloranthrachinons die Thiophenole, die Thiosalicylsäure und das α-Anthrachinonmercaptan.

worden, so die nachstehenden Verbindungen (aus 2.5- und 3.4-Dichlorthiophenol)[1]):

Küpe violett

Indanthrengelb GN[2]).

Küpe violett

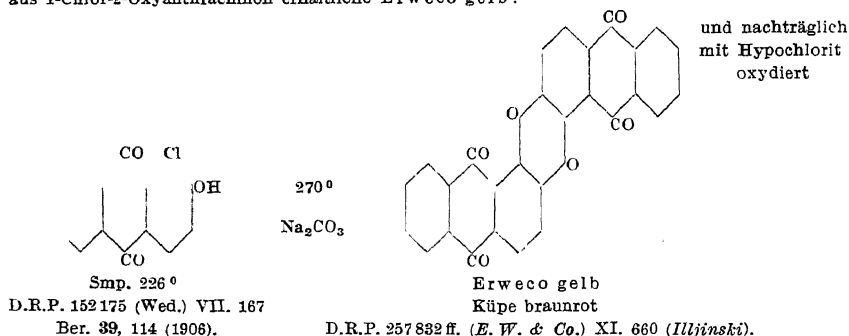
Indanthrengoldorange GN[3]).

Durch Einführung von zwei Thioxanthongruppen, analog dem Indanthrenviolett RN, entstehen rote (s. o.), aber technisch bis jetzt nicht verwertete Küpenfarbstoffe. Die den Thioxanthonen entsprechenden eigentlichen Xanthone[4]), ebenfalls meist gelbe Farbstoffe, sind merkwürdigerweise ohne jedes Interesse, wenigstens ist nichts darüber bekannt geworden.

Auch das Dioxyd des 1.2-, 1'.2'-Anthrachinonylens scheint als gelber Farbstoff wichtig zu sein, nämlich das aus 1-Chlor-2-Oxyanthrachinon erhältliche Erweco gelb:

Smp. 226°
D.R.P. 152175 (Wed.) VII. 167
Ber. 39, 114 (1906).

270°
Na_2CO_3

und nachträglich mit Hypochlorit oxydiert

Erweco gelb
Küpe braunrot
D.R.P. 257832 ff. (*E. W. & Co.*) XI. 660 (*Illjinski*).

Dieses Produkt ist hervorragend echt und auch dadurch interessant, daß es nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Auch enthält es keine sogenannten „Auxochrome“[5]).

Zwei interessante Anthrachinonfarbstoffe, wie das Erwecogelb färbend, gehören ebenfalls in diese Klasse von Verbindungen. Beide sind Carbazolderivate, welche einerseits Stellungsisomere und andererseits Alkylprodukte darstellen.

Ein 3.3'-Dibromderivat erhält man aus dem 2-Oxy-1.3-Dibromanthrachinon des D.R.P. 175663 (Wed.) VIII. 272 durch ähnliche Reaktionen[6]).

[1]) Diese werden hergestellt durch Sulfuration mit Chlorsulfonsäure von m- und o-Dichlorbenzol und Reduktion mit Zinkstaub.

[2]) A.P. 1044674 } D.R.P. 243750 (B.) X. 726.
[3]) A.P. 2014673 }

Vgl. *Ullmann*: Ber. 43, 539 (1910), 44, 3125 (1911); *Schaarschmidt*: Ann. 409, 59.

[4]) Vgl. *Ullmann*: Ber. 47, 566 (1914), 45, 2259 (1912), D.R.P. 251696 (B.) XI. 682.

Dargestellt aus 1-Chloranthrachinon-2-Carbonsäure und Phenol oder Phenoläthern, oder aus α-Chloranthrachinon mit Salicylsäure und nachträglicher Kondensation mit Phosphorpentachlorid in Trichlorbenzol.

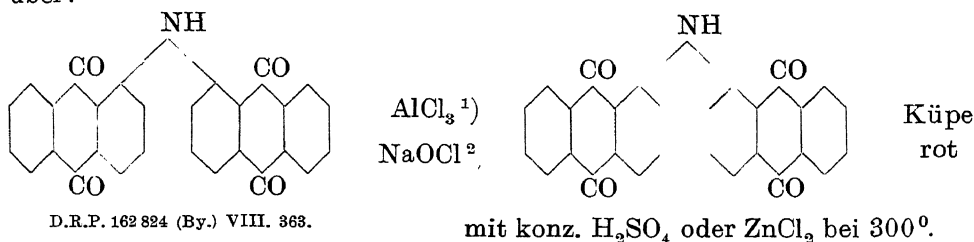
[5]) Vgl. auch die Darstellung von Diphenylendioxyd aus o-Chlorphenol bei 220°. D.R.P. 223367 (By.) X. 155.

[6]) D.R.P. 265647 (Wed.) XI. 661.

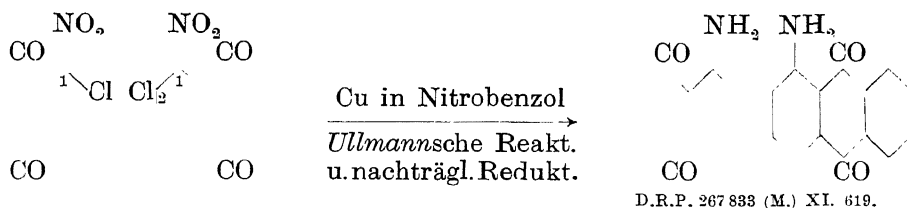
Das α-α'-Dianthrachinonylamin, welches, wie auf S. 579 erwähnt, keinen Küpencharakter zeigt, geht durch Behandeln mit $AlCl_3$ in das 1.2-1'.2'-Dianthrachinonylen-Carbazol (oder nach *Scholl* 1.2.7.8-Diphthaloylcarbazol) über:

NH CO CO CO CO — $AlCl_3$ [1]) $NaOCl$ [2] → NH CO CO CO CO Küpe rot

D.R.P. 162824 (By.) VIII. 363.

mit konz. H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ bei 300°.

Das identische Produkt erhält man aus 1.1'-Diamido-2.2-Dianthrachinonyl durch Ringbildung unter Austritt von NH_3:

NO_2 NO_2 CO CO Cl Cl CO CO — Cu in Nitrobenzol, *Ullmann*sche Reakt. u. nachträgl. Redukt. → NH_2 NH_2 CO CO CO CO

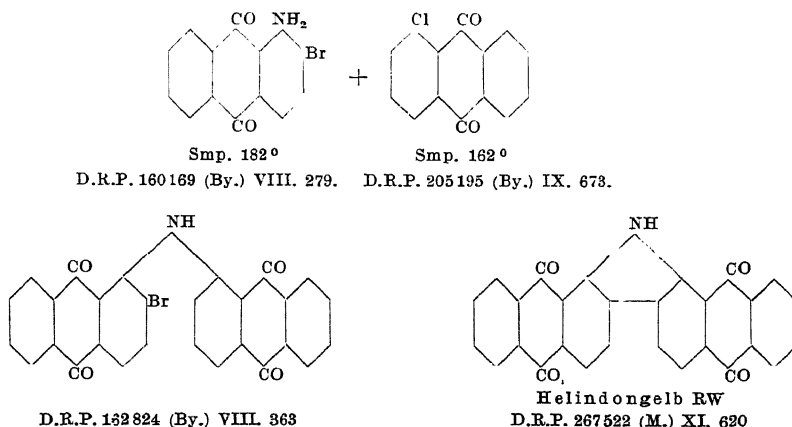
D.R.P. 267833 (M.) XI. 619.

Die NH_3-Abspaltung erfolgt mittels konz. Schwefelsäure oder Chlorzink und entspricht in ihrem Mechanismus der Acridinbildung aus m-Tetra-amido-Diphenylmethan. Das so erhaltene Küpengelb ist sehr echt, es wird sogar mittels Hypochlorit gereinigt[2]), läßt also keine NH-Gruppe erkennen. Es kommt wahrscheinlich unter der Bezeichnung Helindongelb RW in den Handel.

Eine elegante Synthese geht von dem 1-Amido-2-Bromanthrachinon aus, dieses wird mit α-Chloranthrachinon in das o-Monobrom-1.1'-Dianthrachinonylamin übergeführt und nun nach *Ullmann* zum 1.2.7.8 Diphthaloylcarbazol kondensiert.

CO NH_2 Br CO + Cl CO CO

Smp. 182° D.R.P. 160169 (By.) VIII. 279. — Smp. 162° D.R.P. 205195 (By.) IX. 673.

D.R.P. 162824 (By.) VIII. 363

Helindongelb RW
D.R.P. 267522 (M.) XI. 620

[1]) D.R.P. 240080 (M.) X. 639.
[2]) D.R.P. 251021 (M.) XI. 616 (dort fälschlich als Indanthrenderivat aufgefaßt).

Die isomere Verbindung (2, 3, 2′, 3′), erhalten durch Wasserabspaltung des Dibenzoylbenzoesäurecarbazols oder Carbazol-3.6-Diphthaloylsäure, hat kein technisches Interesse, auch verläuft die Reaktion, wie *Scholl* und *Neovius* gefunden haben, nicht einheitlich[1]). Dagegen ist das Äthylderivat ein ausgezeichneter gelber Küpenfarbstoff, der unter dem Namen Hydrongelb G in den Handel kommt, auch die Darstellung, vom Äthylcarbazol ausgehend, verläuft unerwartet glatt.

NC_2H_5

Äthylcarbazol

Smp. 68°

*Friedel-Craffts*sche Reaktion

CO CO

CO OH N C_2H_5 CO OH

$- 2 H_2O$

CO CO

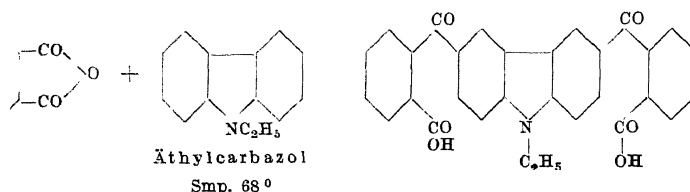
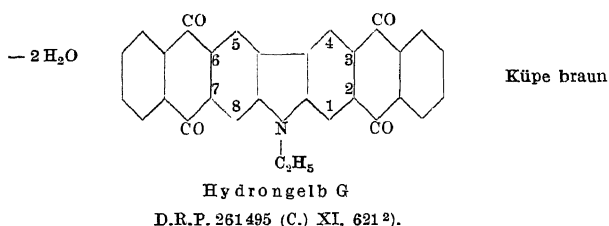
5 4 6 3 7 2 8 1

CO N CO

C_2H_5

Küpe braun

Hydrongelb G

D.R.P. 261495 (C.) XI. 621[2]).

Braune Küpenfarbstoffe von ausgezeichneten Eigenschaften erhält man, wenn man das Kondensationsprodukt aus 1.5-Dichloranthrachinon mit α-Amidoanthrachinon (ohne Küpencharakter) und Aluminiumchlorid bei 250—270° erhitzt. Das Helindonbraun GN und 3 GN sind derartige Farbstoffe, die jedenfalls als Carbazole aufgefaßt werden müssen:

[1]) Ber. 44, 1250 (1911).

[2]) Vgl. D.R.P. 275670 (B.) XII. 466. Kondensation von Carbazol und Derivaten mit Phthalsäureanhydrid in starker H_2SO_4. Ein Analogon des Hydrongelb ist die Verbindung, die *Scholl**) aus dem 1.2-1′2′-Tetraoxy-di-Anthrachinonyl (3.3′) durch Wasserentzug erhalten hat. Sie ist ohne technische Bedeutung.

CO OH OH CO

1 2 OH OH 2 1

3 3′

CO CO

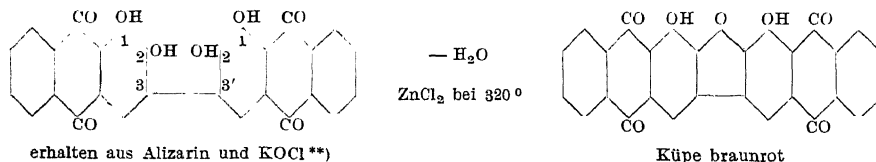
erhalten aus Alizarin und KOCl**)

$- H_2O$

$ZnCl_2$ bei 320°

CO OH O OH CO

CO CO

Küpe braunrot

Aus 1.1′-Dioxy-2.2′-Dianthrachinonyl des D.R.P. 167461 (By.) VIII. 239 (Kalischmelze von 1.OH-Anth.) entsteht ein isomeres Dianthrachinonylendioxyd.

CO OH OH CO

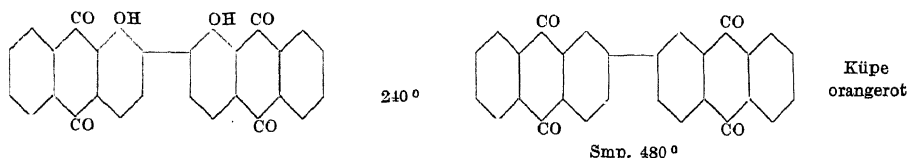
CO CO

240°

CO CO

CO CO

Smp. 480°

Küpe orangerot

*) D.R.P. 274733, XII. 435 (1913). **) D.R.P. 274784, XII. 434.

$$\text{1-Chloranthrachinon} + 2\ \text{1-Aminoanthrachinon} = \text{1,5-Dianthrachinonylamino-anthrachinon} \xrightarrow[\text{AlCl}_3\ 250-270^0]{+\ 2\ \text{Teile}}$$

Helindonbraun GN? 3 GN. RN?

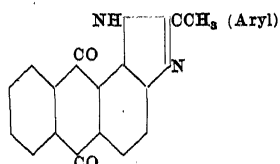
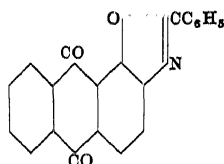
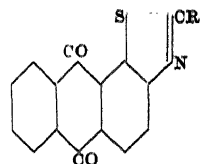
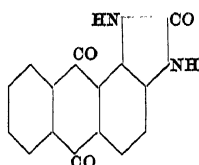
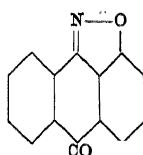
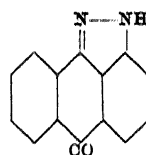
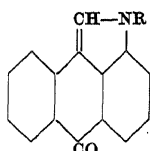
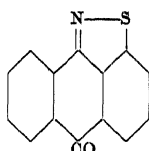
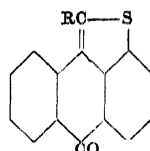
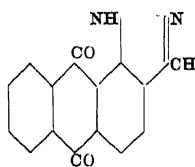
Vgl. D.R.P. in VIII. 365, IX. 766, X. 634 für die Kondensation zum Anthrimid (M.) und D.R.P. 240080 X. 639, s. S. 580, sowie 267833 XI. 619 und 251021 XI. 616 (M.).

Man kann die entsprechenden Farbstoffe aus dem 1.8- und dem 1.4-Dichloranthrachinon herstellen. Ebenso aus den Diamidoanthrachinonen und α-Chloranthrachinon.

Durch die Auffindung derartiger echter gelber und brauner Produkte ist hier eine scharfe Konkurrenz entstanden, und es ist zu vermuten, daß mit dem Erlöschen der Patente nur wenige dieser Derivate im Handel bleiben werden. Auch darf nicht übersehen werden, daß man im Chrysophenin und besonders im Naphthamingelb NN bereits ausgezeichnet lichtechte gelbe Baumwollfarbstoffe besitzt, so daß diese neuen Küpengelb wohl eine sehr willkommene Bereicherung der Echtfärberei sein mögen, keineswegs aber Massenartikel darstellen. Sie rangieren in gleicher Linie wie das schöne und echte, aber teure Cibagelb (G, 3 G, s. S. 453).

Ich möchte mir hier eine Abschweifung von dem rein technischen Gebiete erlauben, weil neben den hier zu behandelnden Verbindungen auch eine sehr große Zahl heterozyklischer Ringsysteme des Anthrachinons bekannt geworden sind. Diese Körper sind nur zum Teil in den Periodica der Chemie beschrieben worden. Eine Unmasse von Arbeit ist in den zahlreichen Patenten versteckt und die meisten Verbindungen sind nicht

in den Handbüchern aufgeführt. Es ist aber denkbar, daß einige dieser Anthrachinonderivate in Zukunft noch eine technische Verwendung finden können, wenn sie nach allen Richtungen untersucht sein werden.

Nachfolgend sei eine kleine Auswahl der interessanteren Verbindungen angegeben:

Imidazol
D.R.P. 238981 (By.) X. 757.

Oxazol
D.R.P. 252839 (By.) XI. 640.

Thiazol
D.R.P. 250090 (By.) XI. 689.
(oder die 1.2-Derivate)

Imidazolon
Anal. 399, 332.

Isoxazol
Ber. 43, 3251 (1910).

Pyrazol
D.R.P. 171293 (By.) VIII. 304.

Pyrolanthron
D.R.P. 270789 (M.) XI. 574.

Thiazolanthron
Anal. 398, 123 u. 192.

Thiophen
Ber. 52, 2172 (1919.

Indazol
D.R.P. 269842 (By.) XI. 651.

Barnett loc. cit. gibt über alle diese Verbindungen, und noch einige andere mehr, eine vollständige Literaturzusammenfassung.

Küpenfarbstoffe des Anthracens, welche durch Zusammentritt zweier Anthrachinonkerne entstehen.

Di-Anthrachinonyl-Farbstoffe.

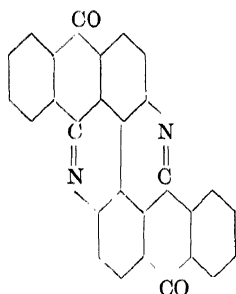
Die Zahl von Küpenfarbstoffen, welche durch Zusammentritt und weitere Kondensation von zwei Anthrachinonkernen entstehen, ist groß, aber nur wenige dieser interessanten Derivate des Anthracens haben technische Bedeutung erlangt.

Man gewinnt die Verbindungen entweder dadurch, daß man Anthrachinonderivate mit energisch wirkenden Reagenzien erhitzt, wodurch

sich in gewissen Fällen die gewünschten Produkte bilden. Als Kondensationsmittel kommen KOH; NaOH; $AlCl_3$ und $SbCl_5$ in Frage. Man kann aber auch diese Farbstoffe stufenweise synthetisieren; besonders *Roland Scholl* hat sich um die Aufklärung dieses schwierigen Gebietes große Verdienste erworben.

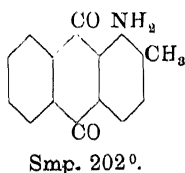
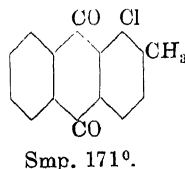
Der erste Farbstoff dieser Klasse wurde 1901 von *René Bohn* neben dem Indanthren beobachtet. Geht man bei der Indanthrenschmelze (siehe S. 591) auf 330 bis 350°, so entsteht nicht das Dihydroanthrachinonylazin, sondern ein anderes Kondensationsprodukt, welches aus blauer Küpe Baumwolle in reinen gelben, außerordentlich echten Tönen anfärbt. Die Nuance entspricht ziemlich jener des Chrysophenins. Die Konstitution dieses Körpers ($C_{28}H_{12}N_2O_2$) wurde in einer bedeutenden Arbeit von *Roland Scholl* einwandfrei aufgeklärt[1].

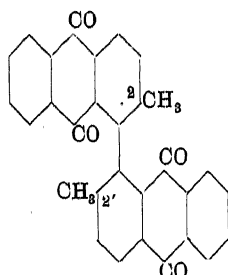
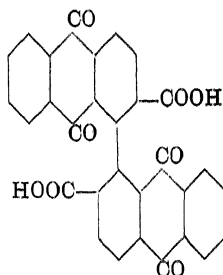
Die Struktur des Körpers entspricht folgendem Formelbild:

CO / C=N / N=C / CO

λ in H_2SO_4 = **5114**; 4810; 4499 (?).
Lösung blaßorange; Spektrum prachtvoll; Borsäure ohne Einfluß.

Indanthrengelb G, R (B) (Flavanthren oder Flavanthron).
Küpe ultramarinblau.
Z. f. F. u. T. Chem. 1912, 141.

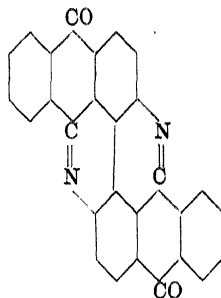
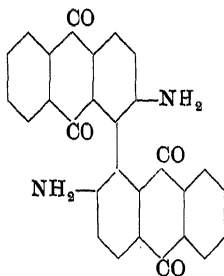
Das Indanthrengelb (auch Flavanthren) entsteht auch beim Kochen von β-Amidoanthrachinon in Nitrobenzol mit Antimonpentachlorid (beste technische Methode, Ausbeute ca. 30%)[2], oder aus β-Amidoanthrachinon und $AlCl_3$ für sich erhitzt auf 280°[3], sowie auf eindeutigem synthetischen Wege[4].

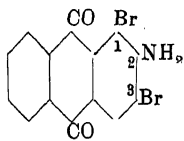
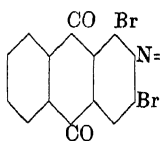
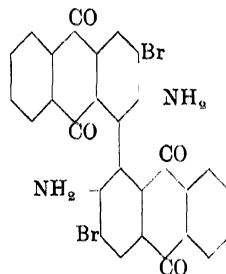
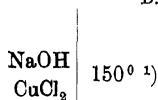
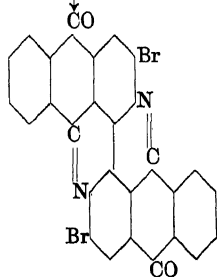
Die nachstehenden Formeln zeigen schematisch den eingeschlagenen Weg:

CO NH_2 CH_3 CO — Smp. 202°. — *Sandmeyer* Reaktion — CO Cl CH_3 CO — Smp. 171°. — *Ullmann* Reaktion

Aus Toluylbenzoesäure (s. Pyranthron S. 611).

[1]) Ber. 40, 1691 (1907); 41, 2304 (1908); 43, 1740 (1910). D.R.P. 133686 (B.) VI. 417; 136015 (B.) VI. 417; 138119 (B.) VII. 223.
[2]) D.R.P. 138119 (B.) VII. 223.
[3]) D.R.P. 136015 (B.) VI. 417.
[4]) *Scholl*: Ber. 40, 1691

CO — CH_3 — CO (A) Oxydation → CO — COOH — HOOC — CO Säureamid → und *Hofmann*-Reaktion NaOCl!

Smp. 367°. Smp. 334 bis 337° (Zersetzg.).

Vgl. auch D.R.P. 215006 (B.) IX. 795.

CO — NH_2 — NH_2 — CO   CO — C=N — N=C — CO

Indanthrengelb G.

Geht man vom leicht erhältlichen 1.3-Dibrom-2-Amidoanthrachinon aus, so kann man ein Dibrom-Indanthrengelb erhalten, welches vermutlich mit dem Indanthrengelb R extra identisch ist:

Dibromindanthrengelb.
Alizanthrene Orange (B.A.C.)
Indanthrengelb R (?)
(Colour Index 1119).

[1]) Vgl. D.R.P. 172733 (By.) VIII. 354.

Das gleiche Dibromprodukt erhält man auch aus dem 2-Amido-3-Brom-Anthrachinon mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol. (Lit. loc. cit.)

Das Flavanthren kommt wie alle Indanthrenküpenfarbstoffe als 20%ige Paste in den Handel. Es ist unverwüstlich, wird aber durch andere gelbe Küpenfarbstoffe heute stark konkurrenziert. Bemerkenswert ist, daß die Färbung ungeseift ganz unecht ist.

Das reduzierte Flavanthren läßt sich als Natriumsalz abscheiden (kupferglänzende Nädelchen). Die Methode dient oft zur Reinigung. D.R.P. 139634 (Bad.) VII. 229.

Flavanthren entsteht immer neben Indanthren, und auch in untergeordneter Menge bei der Oxydation von β-Amidoanthrachinon, siehe S. 595.

Eine Reihe von Patenten, *Friedländer* IX, 786 u. ff. beschreiben die Darstellung von gelben bis braunen Küpenfarbstoffen aus Acetaminoanthrachinon, durch alle möglichen Kondensationsreaktionen. Sie gehören wahrscheinlich in die Reihe des Flavanthrens, sind aber kaum einheitliche Produkte.

Der zweite Farbstoff dieser Gruppe ist das Analogon des Indanthrengelb, es unterscheidet sich von diesem einzig durch zwei CH-Gruppen, welche die Stelle der beiden N-Atome einnehmen. Man erhält diesen Körper dadurch, daß man die Verbindung (A.) dehydriert[1]). Als Reagenzien kommen Chlorzink oder Ätzalkalien bei höheren Temperaturen in Frage. Der Reaktionsverlauf ist in den folgenden Formeln wiedergegeben:

CO, CO, O — Toluol + 2 Mol. $AlCl_3$ → CO, CH_3, CO–OH — $-H_2O$, H_2SO_4 konz., 120°, II. → CO, CH_3 (2), CO

Phthalsäureanhydrid — Toluylbenzoesäure Smp. 146°. Ber. 41, 3632 (1908). — 2-Methylanthrachinon Smp. 177°

Nitrierung[2] III. → CO NO_2 (1), CH_3 (2), CO — Reduktion mit Na_2S IV. → CO NH_2 (1), CH_3 (2), CO

1-Nitro-2-Methylanthrachinon Smp. 269°. — 1-Amido-2-Methylanthrachinon Smp. 202°.

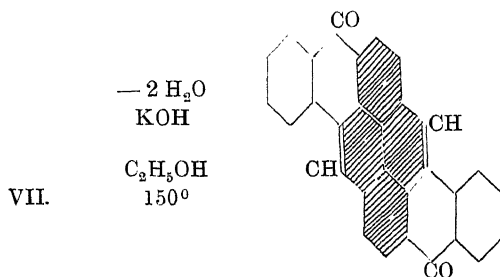
Reaktion von *Sandmeyer* V. → CO Cl (1), CH_3 (2), CO — Reaktion von *Ullmann* D.R.P. 180157 (B.) VIII. 355. VI. → A. CO, CH_3, CO — CO, CH_3, CO

1-Chlor-2-Methylanthrachinon Smp. 171° — 2.2'-Dimethyl-1.1'-Dianthrachinonyl. Smp. 367°

[1]) Vgl. D.R.P. 175067 (B.) VIII. 356. *Scholl*: Ber. 43, 346 (1910).

[2]) *Eder*: Diss. Zürich 1916 und Ber. 16, 696 (1883).

VII. $-2\,H_2O$ KOH C_2H_5OH 150°

CO CH CH CO

λ = in H_2SO_4 = **6227**; **5456**; 5728; 5134 (sehr scharf).
Lösung: Königsblau.
Küpe kirschrot.

P y r a n t h r o n[1]). Indanthrengoldorange G. (Pyranthren.)

D.R.P. 175067 (B.) VIII. 356 und D.R.P. 174494 (B.) VIII. 359.

Z. f. F. u. T. Chem. 1911, 165.

Dieser Farbstoff ist sehr chlor- und bäuchecht, dagegen nicht außerordentlich lichtecht.

Das P y r a n t h r o n, als I n d a n t h r e n g o l d o r a n g e G im Handel, ist ein Gelb-Rot von bemerkenswerter Reinheit und hat sich trotz seines hohen Preises wegen seiner geradezu erstaunlichen Echtheit in der Färberei eingebürgert (Liberty-Tischwäsche!). Die Darstellung verläuft in den einzelnen Phasen befriedigend. Man kann sagen, daß die Reaktionen I bis IV mit durchschnittlich 90 % der theoretisch möglichen Ausbeuten verlaufen; V geht zu ca. 80 %, VI zu 75 %, während VII quantitativ verläuft. Ausgehend von Phthalsäureanhydrid kann man also erhalten:

$$\frac{90 \times 90 \times 90 \times 90 \times 80 \times 75 \times 100}{10^{12}} = \text{ca. 39 bis 40 \% der Theorie.}$$

Sicher ist, daß man bei gut geleiteter Fabrikation noch wesentlich höher kommt.

Eine schöne Synthese des Pyranthrons ist möglich nach dem D.R.P. 238980 (Bad.) X. 688.

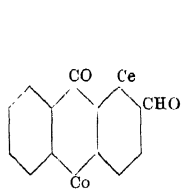
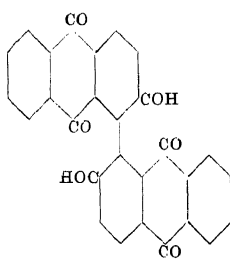
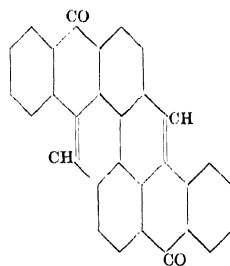
Man geht aus von dem schwer erhältlichen 1.1′-Dianthrachinonyl-2.2′-Dialdehyd

CO Ce CHO Co

D.R.P. 174984 (B.) VIII. 307.

CO COH CO CO HOC CO

D.R.P. 241472 (B.) X. 687.

CO CH CH CO

D.R.P. 238980 (B.) X. 688.

Diese Aldehydverbindung in reduzierter Form (Küpe) ist ähnlich dem Indigosalz direkt für Färberei und Druck vorgeschlagen worden. Das Pyranthron wird auf der Faser durch Dämpfen oder durch eine Oxydationspassage entwickelt.

Man kann aber technisch das Pyranthron auch etwas anders fabrizieren, indem man das 2.2′-Dimethyl-di-Anthrachinonyl direkt aus dem Diazoniumsalz des 1-Amido-

---

[1]) Ber. **43**, 346 (1910); **44**, 1448 (1911). Reinigung der 1-Nitro-2-Methylanthrachinon s. D.R.P. 399741 XIV. 859 (S).

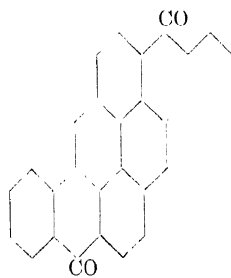
2-Methylanthrachinons herstellt. Man diazotiert zu diesem Zwecke das 2-Methyl-1-Amidoanthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure, gießt die Lösung des Diazokörpers auf Eis und mischt diese unlösliche Diazoverbindung mit einer kochenden Lösung resp. Suspension von Kupferchlorür. Es entsteht auf diese Weise das gewünschte Dianthrachinonyl neben Methylanthrachinon, welches mit Aceton getrennt werden kann, indem das Anthrachinonderivat leicht, das Dianthrachinonylderivat praktisch unlöslich ist. Man erhält so rund 55 % an Dianthrachinonylderivat neben 40 % an zurückgewonnenem Methylanthrachinon [1]).

In der Formel des Pyranthrons ist ein Feld von 4 Benzolkernen schraffiert. Diese bilden das Skelett des Pyrens, welches die Basis des Indanthrengoldorange ist. In der Tat gelingt es auf verhältnismäßig sehr einfachem Wege, ausgehend vom Pyren, die Synthese des Farbstoffes zu realisieren, dagegen scheitert die technische Darstellung an der Unmöglichkeit, sich genügende Mengen an Pyren zu verschaffen. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich nur in sehr kleinen Mengen im Steinkohlenteer, in größerer Menge dagegen in dem Teer, welcher bei der Destillation der bituminösen Quecksilberschiefer der Idria als sogenanntes Stubbfett abfällt.

Monokline Tafeln. *Hintz*. Ber. **10**, 2143 (1877). *Bamberger*. Ann. **240**, 161.

Pyren. $C_{16}H_{10}$.
Smp. 148°.
Ann. **158**, 285.

Vom Pyren ausgehend, gelangt man mittels der Reaktion von *Friedel-Crafts* zum Di-Benzoylpyren:

CO

„Backen" mit $AlCl_3$ → Pyranthron

CO
Smp. 156°.

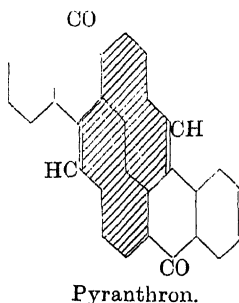
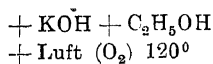
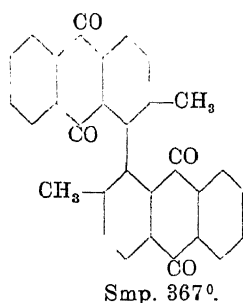
Der Ringschluß erfolgt durch „Backen" mit Aluminiumchlorid bei 160° [2]).

Zu dieser Bildungsweise ist neuerdings eine andere hinzugekommen, welche in dem auf S. 594 erwähnten D.R.P. 287270 (B.) XII. 431 als Beispiel 3 beschrieben ist. 2.2'-Dimethyl-1.1'-Dianthrachinonyl gibt unter der Einwirkung von Ätzkali, Alkohol und Luft direkt Indanthrengoldorange (Pyranthron). Diese Reaktion hat auch hier kaum mehr als wissenschaftliches Interesse.

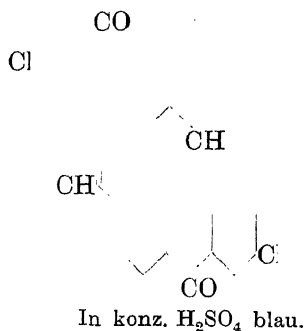
[1]) Vgl. D.R.P. 184495 IX. 794.

[2]) Ann. **394**, 143 (1912). Ber. **43**, 513 (1910). D.R.P. 239671 (*Scholl*) X. 682.

CO CO CH$_3$ CH$_3$ CO CO + KOH + C_2H_5OH + Luft (O_2) 120° CO CH HC CO

Smp. 367°. Pyranthron.

Die auf synthetischem Wege aus den β-Chlor-β'-Methylanthrachinonen erhältlichen Pyranthrone[1]), sowie die aus Pyranthron direkt durch Halogenierung darstellbaren Mono- und Di-Halogenderivate[2]) sind röter und reiner und kommen unter dem Namen Indanthrengoldorange R[3]) in den Handel. Küpe rotviolett. Aus 2.6-Methyl-Chlor-anthrachinon

CO Cl CH CH CCl CO

In konz. H_2SO_4 blau.

Ein höher bromiertes Pyranthron ist Indanthrenscharlach G (Tetrabrom?). Küpe rotviolett.

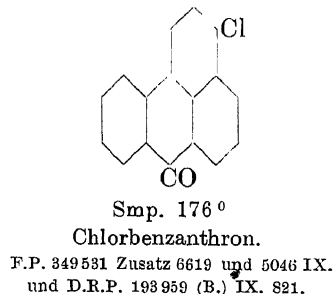
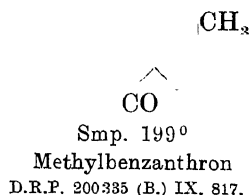
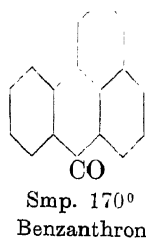
Durch Nitrierung und darauf folgende Reduktion erhält man braunviolette bis grünliche Küpenfarbstoffe[4]).

Kondensationsprodukte des Benzanthrons.

Das Benzanthron, dessen Gewinnung einleitend erwähnt wurde, gibt eine Reihe von stark gefärbten Küpenfarbstoffen, welche sich durch große Echtheit auszeichnen. Als Ausgangsmaterialien kommen neben dem eigentlichen Benzanthron dessen Chlorderivate, sowie das Methylbenzanthron in Frage.

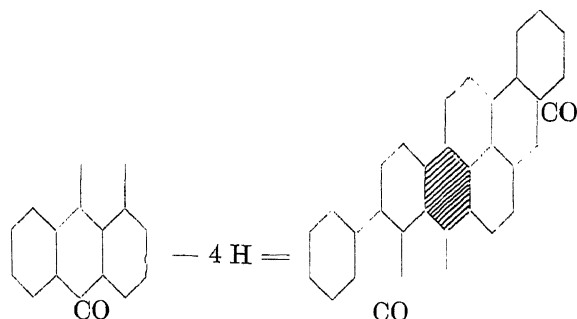
Smp. 170° Benzanthron

Smp. 199° Methylbenzanthron D.R.P. 200335 (B.) IX. 817.

Smp. 176° Chlorbenzanthron. F.P. 349531 Zusatz 6619 und 5046 IX. und D.R.P. 193959 (B.) IX. 821.

Das Benzanthron kondensiert sich je nach den Reaktionsbedingungen in verschiedener Weise. Schmilzt man reines, sublimiertes Benzanthron

[1]) D.R.P. 211927 (B.) IX. 796.
[2]) D.R.P. 218162 (B.) IX. 799 und D.R.P. 186596 (B.) IX. 798.
[3]) D.R.P. 211927 (B.) IX. 796.
[4]) D.R.P. 220580 (By.) IX. 800.

mit einem Überschuß von wasserhaltigem Ätzalkali bei 230—240°, dann treten zwei Moleküle unter Oxydation von 4 Wasserstoffatomen zusammen

CO — 4 H = CO CO

Küpe rotviolett; λ = 586,5; 540,0; 497,0 in Xylol; fluoresciert rotbraun.

Indanthrendunkelblau BO oder Violanthren BS.

D.R.P. 185221 (B., *O. Bally*) IX. 824; vgl. D.R.P. 290079 (B.) XII. 481. Färberztg. 1910, Beil. 7; *Bally*: Ber. 38, 195 (1905); *Scholl*: Ber. 44, 1650 (1911); *Bohn*: Chem. Ztg. 1908, 809.

Das Indanthrendunkelblau färbt ein etwas stumpfes Violett von hervorragender Licht-, Chlor- und Waschechtheit. Durch Halogenieren in Nitrobenzol oder Eisessig erhält man ein etwas röteres Produkt von ebenso guten Echtheitseigenschaften.

Indanthrenviolett RT; Küpe blau, fluoresciert braun.

Färbereiztg. 1910, Beil. 16; D.R.P. 177574 (B., *Bohn-Bally*) VIII. 375.

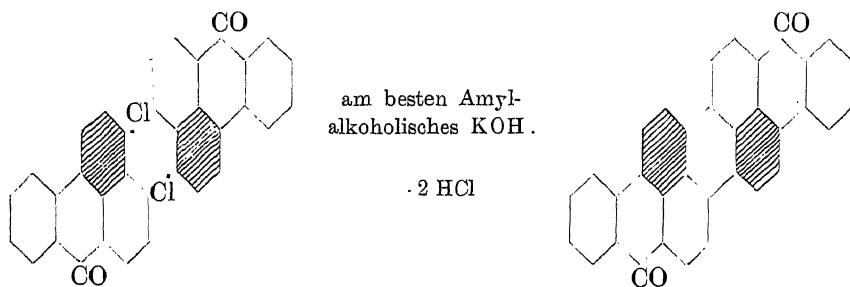
Das Nitroprodukt des Indanthrendunkelblau BO [1]) geht beim Verküpen in das Amido-Indanthrendunkelblau über. Dieses färbt ein befriedigendes Grün, Indanthrengrün B oder Viridanthren B von der Nuance des Diamingrüns B (Küpe blauviolett mit roter Fluorescenz). Es ist sehr lichtecht, geht aber beim Behandeln mit Hypochlorit auf der Faser in ein tiefes Schwarz über, welches das echteste Schwarz der ganzen Farbenchemie darstellt. Es wird in dieser Beziehung nur vom Cibanonschwarz (s. d.) erreicht und dient besonders im Kattundruck und für mercerisiertes Strickgarn zur Erzeugung absolut echter neutral-schwarzer und grauer Nuancen [2]). Das Produkt kommt unter dem Namen Indanthrenschwarz B in den Handel. Die Stellung der Nitrogruppen ist unbekannt.

Durch Oxydation des Indanthrendunkelblau BO mit Salpetersäure oder MnO_2 in konzentrierter Schwefelsäure gelangt man zu Hydroxylderivaten, die als solche kein technisches Interesse haben. Dagegen sind die Methyläther dieser neuen Phenole sehr schöne grüne Küpenfarbstoffe, die sich durch hervorragende Echtheiten auszeichnen. Die Produkte kommen unter dem Namen Caledonian Jadegreen (Scottish Dyestuffs Corporation) in den Handel. Es sind reine Blaugrün, die eine sehr willkommene Ergänzung der Musterkarte bilden. Ob wirklich bei der Oxydation des Indanthrendunkelblau einfache Oxydation eintritt, ist nicht ganz sicher. Dagegen scheint es, daß man durch Reinigung gewisser Anthrachinonküpenfarbstoffe ganz neue unerwartete Effekte erzielen kann, die noch nicht genügend erforscht sind. (Indanthrenbrillantblau R z. B. und gereinigtes Indanthrengrün B. Vgl. z. B. E. P. 181304 und 183351 [*A. G. Perkin* und *G. D. Spencer*] Soc. **121**, 474 [1922]. Ferner *Friedländer* XIV. 895 ff.)

[1]) D.R.P. 185222 (B.) IX. 830. [2]) D.R.P. 226215 (B.) IX. 1200.

Es gelingt nun, die beiden Benzanthronmoleküle auf eine zweite Art zu einem Bis-„Benzanthron“ zu verknüpfen, wenn man das Chlorprodukt mit alkoholischem Alkali auf ca. 120—140° erwärmt. Unter Austritt von 2 HCl treten zwei Benzanthronsysteme zum Isomeren des Indanthrendunkelblau BO zusammen:

CO CO Cl Cl CO CO

am besten Amylalkoholisches KOH. · 2 HCl

Indanthrenviolett R extra. $\lambda = 584{,}5;\ 544{,}0;\ 504{,}5$ in Xylol.

Küpe blau; sehr starke braunrote Fluorescenz, Küpenlösung fast undurchsichtig.

F.P. 349531, Zusatz 6719, 5046; D.R.P. 194252 (B., *Bally-Wolff*) IX. 826.

Das Chlorbenzanthron entsteht glatt durch Einwirkung von Chlor auf Benzanthron in wässeriger Suspension bei 100°, wogegen in Eisessig ein Dichlorderivat entsteht. Da bei der wässerigen Chlorierung die Masse schmilzt, tritt sozusagen quantitative Halogenierung ein.

Das Indanthrenviolett R extra färbt ein rötliches reines Violett von unverwüstlicher Echtheit. (Früher hieß dieser Farbstoff: Violanthren R extra = Isoviolanthron). Das Dichlorderivat (Stellung der Cl-Atome nicht ermittelt), erhalten durch Chlorierung in Nitrobenzol mit SO_2Cl_2, heißt Indanthrenviolett RR extra oder Indanthrenbrillantviolett RR (Küpe himmelblau, rot fluorescierend); das Dibromderivat ist das Indanthrenviolett B extra[1]), $\lambda = 646{,}6;\ 597{,}5;\ 552{,}5$ in Xylol (Küpe blauviolett). Alle drei Isoviolanthrone haben sich in der Baumwollechtfärberei dauernd eingebürgert, sie zeigen selbst nach vieljähriger Wäsche und Belichtung gar keine Veränderung. (Effektfäden in Hemdenstoffen). Die Marken Indanthrenrotviolett sind Halogenderivate von Acridonen des Anthrachinons (s. d.). Das Indanthrendunkelblau BT oder Cyananthren O [das der Marke BO entsprechende Dichinolin[2])] scheint aus dem Handel zurückgezogen zu sein (Formel *Schultz*: S. 846), d. h. unter dem gleichen Namen ist im Handel ein Gemisch von Indanthrendunkelblau BO und Indanthrenviolett RT anzutreffen.

Neben den erwähnten Benzanthronverbindungen gibt es noch eine ganze Reihe von Derivaten, es existieren darüber ca. 45 Patente. Sie behandeln Oxy-, Halogen-, Nitro-, Amido-, Imido- und Sulfobenzanthrone, dann Acridone, Azine, Thioxanthone, kondensierte Ringsysteme, ferner das homologe Benzanthron, das Naphthanthrachinon.

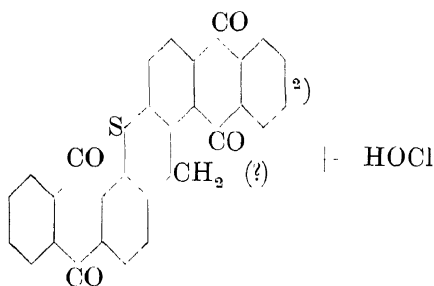
[1]) D.R.P. 217570 (B., *R. Wolff*) IX. 827 und D.R.P. 194252 (B.) IX. 826.

[2]) D.R.P. 172609 (B.) VIII. 371; *O. Bally*: Ber. 38, 196 (1905) und D.R.P. 171939 (B.) VIII. :

Verschiedene Anthrachinonfarbstoffe, sowie solche fraglicher und unbekannter Konstitution.

Nicht bei allen Anthrachinonfarbstoffen ist es gelungen, die Konstitution wie bei der Indanthrenblau- und Violanthrongruppe aufzuklären. Einige der Anthrachinonderivate unbekannter Zusammensetzung spielen aber eine wichtige Rolle in der Baumwollechtfärberei, so daß sie wenigstens erwähnt werden müssen.

Durch Schmelzen einer Anzahl von Anthrachinonabkömmlingen mit Schwefel auf Temperaturen bis 300° entstehen schwefelhaltige Kondensationsprodukte von Küpencharakter. Hierher gehören z. B. das Indanthrenolive G oder Olivanthren[1]), Küpe blaugrün, das einfach durch Schmelzen von Anthracen mit Schwefel auf 250° entsteht. Das Indanthrenolive ist nicht chlorecht. Bedeutender sind die gelben und orangefarbigen Küpenfarbstoffe, welche durch Schmelzen von Chlormethylanthrachinon sowie von Methylanthrachinon mit Schwefel entstehen. Diese Farbstoffe erhalten erst ihre wertvollen Eigenschaften, wenn sie nach der Schmelze vom Schwefel befreit und mit Hypochlorit „entwickelt" werden. Das erste Produkt ist vielleicht ein Thiokörper nachfolgender Konstitution:

CO, CO, S, CO, CH_2 (?), CO [2]) + HOCl

Cibanongelb R, Küpe braunviolett
$\lambda = 538{,}6$; $492{,}6$ in Xylol
resp.
Cibanonorange R, Küpe rotbraun
aus Methylanthrachinon
(*Mayer* und *Schaarschmidt*, *Ciba*)

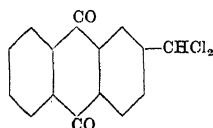
D.R.P. 209231 (Ciba) IX. 810; D.R.P. 209232 (Ciba) IX. 814; vgl. D.R.P. 223176 (Ciba) X. 747.

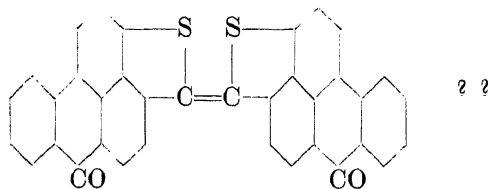
Statt 2-Methylanthrachinon kann man auch 1-Chlor-2-Methylanthrachinon oder Nitro- und Aminomethylanthrachinon verwenden[3]).

Zwei weitere Schwefelderivate sind die durch Schwefel- oder Polysulfidschmelze erhältlichen Methylbenzanthronabkömmlinge.

Schwefel erzeugt bei 200—220° mit Methylbenzanthron einen außerordentlich echten blaugrünen Küpenfarbstoff, der vielleicht folgende Konstitution hat:

[1]) D.R.P. 186990 (B.) IX. 806.

[2]) Erhalten aus: CO, CO, —$CHCl_2$

[3]) D.R.P. 204958 (Ciba) IX. 807; D.R.P. 213506 (Ciba) IX. 813.

S S C=C CO CO ? ?

Cibanonblau 3 G, Küpe olive.

Vgl. Schwefelschmelze von Derivaten des Methylbenzanthrons.

D.R.P. 209351 (1. Beispiel) IX. 836; D.R.P. 254093 (Ciba) XI. 699.

Geht man mit der Temperatur auf 230°, dann entsteht ein schwarzer echter Farbstoff (Cibanongrau? Beispiel 2). Ersetzt man dagegen den Schwefel in der Schmelze durch Natriumtetrasulfid (Temp. 210—240°; Beispiel 3), dann entsteht ein grüner Anthrachinonfarbstoff (Cibanongrün)[1], der beim Nachbehandeln mit NaOCl auf der Faser in ein unverwüstliches schönes Schwarz übergeht (Cibanonschwarz B[2]), Küpe schwarzviolett). Das Cibanonschwarz war das erste vollkommen chlorechte Küpen-Druckschwarz des Handels (s. auch Indanthrenschwarz B). Das Cibanonschwarz entsteht aber auch beim „Schwefeln“ von Methylbenzanthron mit wässerigem Polysulfid wie z. B. das Schwefelschwarz T bei 120°. Der Farbstoff wird nach meinen Versuchen in einer Ausbeute von gegen 150°/₀ der Theorie erhalten und enthält 48°/₀ Schwefel.

Die Baumwollfaser leidet beim langen Lagern infolge von Karbonisierungserscheinungen wie beim Schwefelschwarz.

Weitere Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe sind das Indanthrengrau B, Küpe bräunlich-grün, oder Melanthren, erhalten durch Kalischmelze von 1.5-Diamidoanthrachinon[3]), ferner das Anthraflavon G, erhalten durch Kalischmelze von β-Methylanthrachinon:

CO CH CO CO CH CO

frühere Formel

oder

CO —CH=CH— CO CO CO

Nach *Ullmann*: Ber. 46, 712 (1913)

Anthraflavon G, Küpe braunrot (B., *M. H. Isler*) ein Diphthaloylstilben. mäßig lichtecht.

D.R.P. 179893 (B.)[4]) VIII. 357; D.R.P. 199756 (B.) IX. 793; D.R.P. 267546 (H.) XI. 709.

Das Produkt färbt ein außerordentlich grünstichiges reines Gelb.

[1]) Cibanongrün B, Küpe blauviolett, entsteht auch bei der Oxydation von Cibanonblau mit Salpetersäure oder mit Braunstein in konz. Schwefelsäure. D.R.P. 261557 (Ciba) XI. 701; D.R.P. 265194 (Ciba) XI. 702.

[2]) F.P. 403025. [3]) D.R.P. 157685 (B.) VIII. 353.

[4]) Über die Konstitution siehe: *Römer* u. a. m.: Ber. 46, 709 (1913); *Ullmann*: 46, 712 (1913).

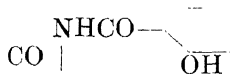
Man erhält es auch aus ω-Dibrom-Methylanthrachinon mit Cu-Pulver in Nitrobenzol bei 190°. Die Färbung wird mit NaOCl nachbehandelt.

Indanthrenkupfer R, Küpe rotbraun, und Indanthrenorange RT, Küpe braunorange, entstehen aus 1-Acetylamidoanthrachinon resp. 2-Acetylamidoanthrachinon und 1.6-Diacetyldiamidoanthrachinon unter dem Einfluß von $POCl_3$ [1]). Es sind beides echte, aber wenig lebhafte Produkte (wahrscheinlich Farbstoffe vom Typus der Flavanthrene).

Indanthrenbraun B, Küpe dunkelviolett, entsteht aus β-Amidoanthrachinon in konz. Schwefelsäure bei 90° mit viel Kupferpulver [2]), während Cibanonbraun B, Küpe gelbbraun, aus 1-Amido-2-Methylanthrachinon und Schwefel entsteht [3]).

Braune Farbstoffe sind ferner in den D.R.P. 226879 (By.) X. 743; 228992 (By.) X. 644; 194197 (By.) IX. 805; 203436 (By.) IX. 803 und 208969 (M.) IX. 776 beschrieben, aber es würde zu weit führen, alle aufzuzählen; ferner D.R.P. 224500 (M.) X. 735; 251234 (M.) XI. 612 (vgl. Patentregister).

Schließlich seien noch zwei gelbe Pigmentfarbstoffe erwähnt, das von *Lüttringhaus* entdeckte Siriusgelb G (I) und das Helioechtgelb 3 GL (II).

Siriusgelb G
D.R.P. 193961 (*Heller*) IX. 669 und
D.P.P. 229401 (B.) X. 772.

1-Salicylamidoanthrachinon
D.R.P. 225232 (By.) IX. 1197 und
D.R.P. 226940 (By.) X. 649.
Vgl. Algolfarben S. 573.

Die Bezeichnungen der Küpenfarbstoffe, wie sie in den vorstehenden Kapiteln aufgeführt wurden, haben seit dem engen Zusammenschluß der großen deutschen Farbenfabriken eine beträchtliche Veränderung erfahren Es werden von den drei wichtigsten Fabriken, nämlich der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*, den *Farbwerken vormals Friedrich Bayer* und der *Farbenfabriken vormals Meister Lucius & Brüning* (Höchst) zum Teil gemeinsame Musterkarten herausgebracht, welche neue Namen aufweisen. Die echtesten Küpenfarbstoffe werden, ungeachtet der Konstitution, durchweg mit „Indanthren-" bezeichnet. Dabei ist jedoch zu bemerken, daß die Fabriken diese Farbstoffe auch für andere Zwecke als jene der Baumwollfärberei zum Teil unter dem alten Namen verkaufen, so daß es oft nicht leicht ist, sich zurechtzufinden.

[1]) Vgl. D.R.P. 192970 (B.) Kaçer IX. 788; D.R.P. 198048 (B.) Kaçer IX. 789.
[2]) D.R.P. 190656 (B.) IX. 786. [3]) D.R.P. 204958 (Ciba) IX. 807.

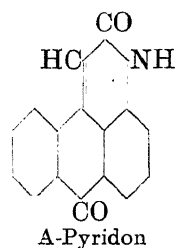
Folgende Bezeichnungen z. B. sind bekannt geworden, wobei der alte Name jeweils an zweiter Stelle vermerkt ist.

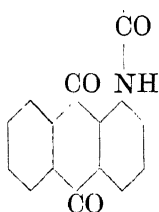
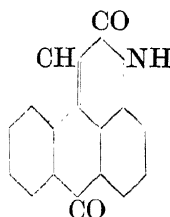
Indanthrengelb	R	(Algolgelb R)
„	G	(Indanthrengelb G)
„	RK	(Helindongelb RN)
„	3 RT	(Helindongelb 3 RN)
Indanthrengoldorange	G	(Indanthrengoldorange G)
Inthanthrenorange	RRK	(Brillantalgolorange FR)
	RRT	(Indanthrenorange RRT)
	3 R	(„ 3 R)
	4 R	(Indanthrenscharlach GS)
	GRT	(Algolorange R)
Indanthrenrot	5 G	(Algolrot 5 G)
„	RK	(Indanthrenrot BN)
Indanthrenrosa	B	(Helindonrosa)
Indanthrenviolett	BBK	(Helindonrot RRN auch Indanthrenrot RRN ?)
„	RH	(„ 3 B ?)
„	RR	(Indanthrenviolett RR)
„	RK	(Algolbrillantviolett R)
„	BBKG	(„ 2 B)
„	B	(„ B)
Indanthrendunkelbau	BO	(Indanthrendunkelblau BO)
	BOA	(„ BOA)
Indanthrenblau	RK	(Algolblau K)
„	RG	(Indanthrenblau RG)
„	RS	(„ RS)
„	CG	(„ CG)
„	GCD	(„ GCD)
„	3 G	(„ CF)
„	3 GT	(Algolblau CF)
„	5 G	(„ 3 G)
Indanthrenblaugrün		(Ist gleich dem Caledonianjadegreen B)
Indanthrengrün	G doppelt	(Ist gleich dem Caledonianjadegreen G)
„	GG	(Ist gleich dem Caledonianjadegreen GG)
„	BB	(Algolgrün B)
Indanthrenbraun	GR	(Helindonbraun AN)
„	3 R	(Indanthrenbraun 3 R)
„	R	(Algolbraun R)
Indanthrenolive		(Algololive R)
Indanthrengrau		(Indanthrengrau)
„	R	(Algolgrau B)
„	GR	(„ 2 B)
„	3 B	(Indanthrengrau 3 B)
„	6 B	(Helindongrau 3 B)
Indanthrenschwarz	BB	(Indanthrenschwarz 2 B)

Man sieht aus dieser vielleicht nicht ganz genauen Zusammenstellung, welche große Konzentration in bezug auf Fabrikation sich unter dem Zwange der Verhältnisse ergeben hat, und man erkennt auch, daß die unzähligen Marken, die vor dem Kriege auf dem Markte anzutreffen waren, keinem inneren Bedürfnisse entsprachen.

Anthrachinonpyridone.

Die Pyridone des Anthrachinons bilden mit ähnlich konstituierten Anthracenderivaten eine wissenschaftlich bemerkenswerte, aber technisch bis heute wenig bedeutende Gruppe. Sie ist das Analogon der Benzanthrongruppe:

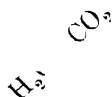
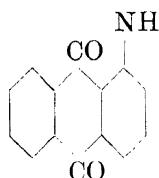
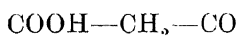
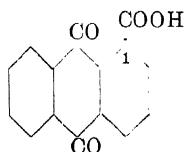
CO
HC NH
CO
A-Pyridon

Man erhält derartige Körper leicht durch Kondensation des α-Acetylamidoanthrachinons:

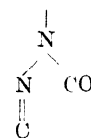
CH_3
CO
CO NH
CO

H_2O in verdünnter NaOH

CO
CH NH
CO
Anthrachinonpyridon

D.R.P. 203752 (By.) IX. 735.
D.R.P. 192201 (By.) IX. 732 u. ff.
D.R.P. 209033 (By.) IX. 736.

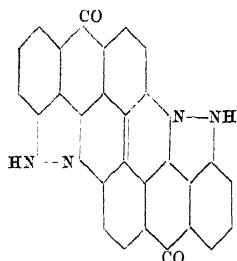
oder aus:

COOH—CH_2—CO[1]
NH
CO
CO

$-CO_2$
$-H_2O$

Neben dem Anthrachinonpyridon sind noch eine große Anzahl neuer Körper vom Typus des Benzanthrons entdeckt worden. Sie alle haben bis heute außer dem Pyrimidon lediglich theoretisches Interesse. Als Beispiel sei erwähnt: das Phenyl-Anthrapyridazon:

1-Anthrachinon-carbonsäure — Phenylhydrazin — Phenyl-Anthrapyridazon

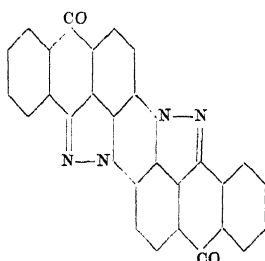
D.R.P. 230451 (*Ullmann*) X. 751; D.R.P. 248998 (*Agfa*) XI. 582. (Ber. **44**, 128.)
Nicht phenyliert = Pyridazonanthran (Gr. E.) XI. 582; vgl. auch D.R.P. 240520 (B.) X. 749.

[1]) Malonyl-α-Amidoanthrachinon. D.R.P. 250885 (M.) XI. 577.

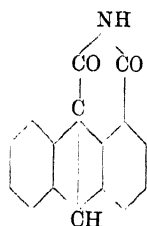
Aus dem auf Seite 608 erwähnten Pyrazol entsteht durch Einwirkung von Ätzkali das

CO N—NH HN --N CO

Pyrazolanthrongelb
Küpe grünblau

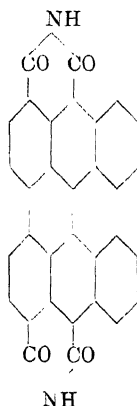
D.R.P. 255641 (Gr. E.) XI. 583.
Mayer: Ber. 55, 2155 (1922).

früher angegebene Formel:

CO N—N N—N CO

Färbt Baumwolle echt goldgelb. Vergleiche auch die neueren Patente über Pyrazolanthronfarbstoffe *Friedländer* XIII, S. 406.

Hier verdient auch das Aceanthrengrün Erwähnung.

NH CO CO C CH
Smp. 280—290°.

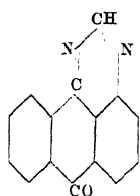
Alkalischmelze

NH CO CO CO CO NH

Küpe kirschrot.
D.R.P. 275220, 278660 XII. 489 ff. u. v. m.
Colour Index 1158.
Ber. 46. 2089 (1913).
(M. Kardos; „Anthracengrün") Küpe rot.
Der Farbstoff hat keine technische Bedeutung

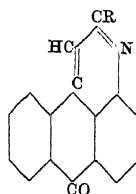
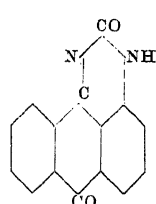
In diese Gruppe von Verbindungen gehören auch noch die folgenden, welche der Vollständigkeit halber und weil wissenschaftlich interessant, erwähnt seien.

In die große Gruppe der Pyridone und verwandten Verbindungen gehören u. a. die Anthrapyrimidine I, die Anthrapyridine II und die Pyrimidone III.

I.

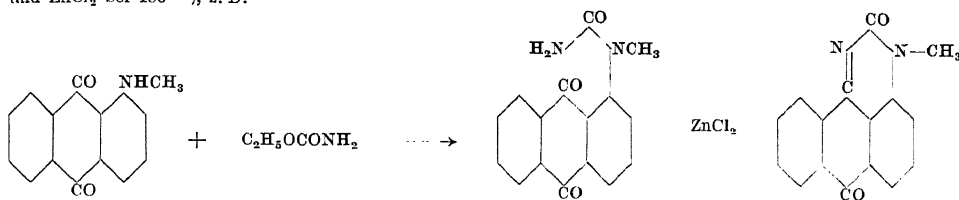
CH N N C CO

Anthrapyrimidin
aus α-Amidoanthrachinon mit Säureamiden, z. B. $HCONH_2$.
D.R.P. 220314 (By.) IX. 742.

II.

CR HC N C CO

Anthrapyridin
aus α-Amidoanthrachinon mit Ketonen CH_3COR.
D.R.P. 185548 (By.) IX. 730.

III. Anthrapyrimidone[1], wichtig für Alizaringeranol s. S. 625.

Alle diese Verbindungen haben keine große technische Bedeutung, doch leitet sich von dem Anthrapyrimidon ein schöner saurer Farbstoff, nämlich das Alizaringeranol (s. S. 625) ab. Das Anthrapyrimidon wird leicht nach folgendem Schema erhalten:

Die Darstellung erfolgt aus Amido- oder Alkylamidoanthrachinon durch Kondensation mit Urethanen und $ZnCl_2$ bei 180° [2]), z. B.

$$\text{(Methylamidoanthrachinon)} + C_2H_5OCONH_2 \longrightarrow \text{(Harnstoffderivat)} \xrightarrow{ZnCl_2} \text{(N-Methylanthrapyrimidon)}$$

oder aus α-Halogen[3])- oder Amido[4])-Anthrachinon mit Harnstoff.

Alizarin Rubinol R.

Der wichtigste Farbstoff, welcher sich von diesen komplizierten Ringgebilden ableitet, ist das schöne und lichtechte Alizarinrubinol R, dessen Darstellung nachfolgend beschrieben ist:

Man geht am besten von der α-Anthrachinonsulfosäure aus. Diese wird mit mono-Methylamin (125 % der Theorie) unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumbromat in wässeriger Lösung bei 135° 8 Stunden lang im Autoklaven erhitzt (wie beim Alizarinastrol s. S. 515); das mono-Methylamidoanthrachinon wird darauf bei 40° in Nitrobenzol mit der theoretischen Menge Brom behandelt, wobei die Base nicht gelöst, sondern nur suspendiert ist. Ohne zu isolieren, stellt man aus dem Brom-Methylamidoanthrachinon das Acetylderivat her, indem man nach beendeter Bromierung einen kleinen Überschuß (ca. 25 %) an Acetylchlorid hinzugibt und auf 85° erwärmt. Auch hier geht während der ganzen Reaktion in den meisten Fällen nicht alles in Lösung. Nach beendeter Acetylierung bläst man das Nitrobenzol direkt mit Wasserdampf ab, ohne daß durch diese Behandlung Verseifung eintreten würde. Das rohe Acetylderivat ist nun so grob krystallisiert, daß man es durch Umfällen aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in möglichst fein verteilte Form bringen muß (Lösen, Eingießen in Wasser). Darauf verrührt man das Bromacetylderivat bei 90° mit $1\frac{1}{2}$ %iger Natronlauge, wodurch der Pyridonring geschlossen wird. Dann filtriert man ab und trocknet scharf, worauf das Pyridon in der $2\frac{1}{2}$fachen Menge Nitrobenzol bei 175° gelöst und erkalten gelassen wird. Unreinigkeiten bleiben in Lösung und das Pyridon ist genügend rein geworden.

[1]) D.R.P. 205035 (M.) IX. 740.
[2]) D.R.P. 205035 (M.) IX. 740.
[3]) D.R.P. 205914 (M.) IX. 741.
[4]) D.R.P. 220314 (By.) IX. 742.

Die Kondensation mit p-Toluidin erfolgt wie beim Alizarinreinblau oder beim Astrol. Die Sulfuration der Base erfolgt nach den auf S. 516 angegebenen Prinzipien. Bei der Herstellung der Marke 3G ist es nötig, noch etwas niedriger zu sulfurieren, weil sehr leicht bei energischer Einwirkung von SO_3 die auf S. 494 erwähnten wertlosen Acridine entstehen[1].

Die untenstehenden Formeln erläutern das vorstehend Gesagte.

Alizarin-Rubinol R.

Cl (od. HSO_3) ... CO ... CO + NH_2—CH_3 (Methylamin) ⟶ H N—CH_3 ... CO ... CO

Smp. 162° Smp. 167°

D.R.P. 144634 (By.) VII. 201 oder D.R.P. 256515 (B.) XI. 551.

α-Methylamidoanthrachinon

· Br_2 → H NCH_3 ... CO ... CO Br — Smp. 194° — D.R.P. 164791 (By.) VIII. 280.

· CH_3COCl → CH_3—CO—N—CH_3 ... CO ... CO Br — Smp. 206°

(in verd. NaOH) → CO / CH N—CH_3 / C ... CO Br — Smp. 260° — D.R.P. 192201 (By.) IX. 732.

NH_2 ... CH_3 und Sulfuration → CO / CH NCH_3 / C ... CO NH ... —SO_3H ... CH_3

Toluidierung: D.R.P. 201904 (By.) IX. 736
Sulfuration: D.R.P. 233126 (By.) X. 609

Alizarinrubinol R

Das Alizarinrubinol R (R, 3G, GW[2]) ist ein prachtvoller roter Säurefarbstoff, etwas gelbstichiger als Säurefuchsin und nur ca. 20% schwächer molekular gefärbt[3]. Er färbt zinnbeschwerte Seide sowie Wolle gut an

[1]) Siehe auch D.R.P. 126441; VI. 419 [1900] über die Bildung derartiger Acridine.

[2]) Alizarinrubinol GW ist das „Rubinol“ aus Sulfanilsäure: Alizarinrubinol 3G ist das „Rubinol“ aus Anilindisulfosäure. Das Rubinol aus m-Toluidinsulfosäure hat den gleichen Farbton wie 3G. Die Marke 5G ist ein Chloranilinderivat (?).

[3]) Beobachtung *Fierz-Kern*.

und hat sich in der Echtfärberei eingeführt. Seine Konkurrenten sind die Kiton-, Guineaechtrot[1]), die in bezug auf Lebhaftigkeit das Produkt kaum erreichen.

Das Algolrot wurde bereits auf S. 582 erwähnt. Die Fabrikation verläuft bis zur letzten Stufe gleich, dagegen kondensiert man an Stelle des p-Toluidins das β-Amidoanthrachinon, so daß ein küpenfärbendes α-β-Di-Anthrachinonylamin entsteht[2]).

Homologe des Rubinols und Algolrots, ausgehend von Methylanthrachinon, sind von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* patentiert, vgl. *Friedländer* IX. 738 und 772 ff.

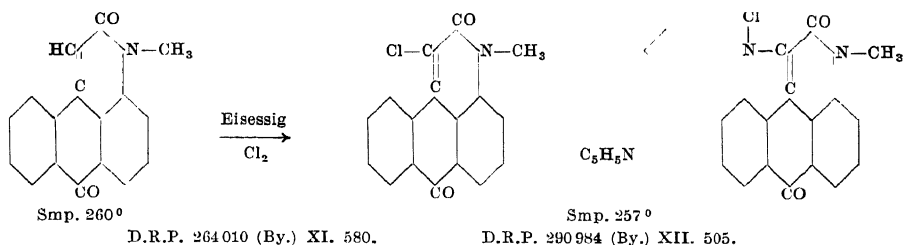
Merkwürdig ist noch folgende Verbindung des Anthrapyridons. Wird dieses chloriert, so entsteht das Chloranthrapyridon und mit Pyridin bildet sich eine quarternäre Base;

CO, HC, N—CH_3, C, CO — Smp. 260°

Eisessig, Cl_2 →

CO, Cl—C, N—CH_3, C, CO — D.R.P. 264010 (By.) XI. 580.

C_5H_5N

Cl, CO, N—C, N—CH_3, C, CO — Smp. 257° — D.R.P. 290984 (By.) XII. 505.

Dieser Körper färbt tannierte Baumwolle echt gelb und ist somit der erste Vertreter eines basischen Anthrachinonfarbstoffes.

Alizaringeranol B.

Das vorstehend erwähnte Anthrachinonpyrimidon ist die Grundsubstanz des lebhaften und lichtechten Alizaringeranols, welches auf folgendem Wege erhalten wird:

Darstellung:

a)

CO SO_3H, CO — Smp. 214° — D.R.P. 149801 (By.) VII. 194

NH_2CH_3

CO $NHCH_3$, CO — Smp. 167° — D.R.P. 256515 (B.) XI. 551

b)

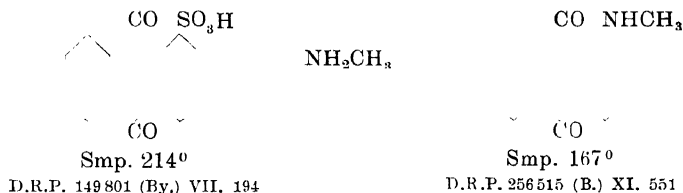
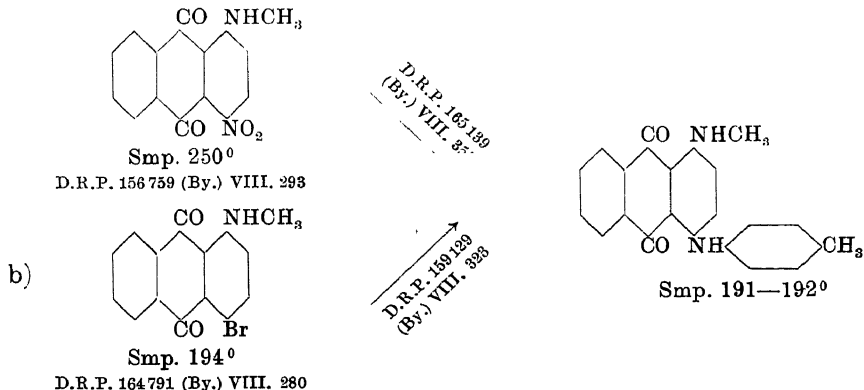
CO $NHCH_3$, CO NO_2 — Smp. 250° — D.R.P. 156759 (By.) VIII. 293

D.R.P. 165139 (By.) VIII. 3..

b)

CO $NHCH_3$, CO Br — Smp. 194° — D.R.P. 164791 (By.) VIII. 280

D.R.P. 159129 (By.) VIII. 323

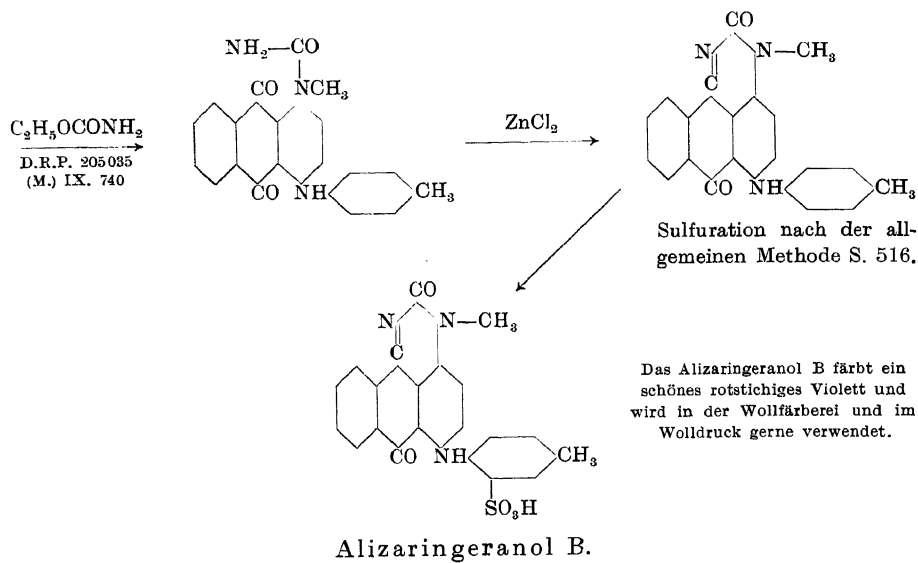
CO $NHCH_3$, CO NH—C_6H_4—CH_3 — Smp. 191—192°

[1]) Siehe dieses S. 125. [2]) Siehe auch S. 579.

$\xrightarrow[\text{D.R.P. 205035 (M.) IX. 740}]{C_2H_5OCONH_2}$ NH_2—CO / CO NCH_3 / CO NH—C_6H_4—CH_3 $\xrightarrow{ZnCl_2}$ CO / N N—CH_3 / C / CO NH—C_6H_4—CH_3

Sulfuration nach der allgemeinen Methode S. 516.

CO / N N—CH_3 / C / CO NH—$C_6H_3(SO_3H)$—CH_3

Alizaringeranol B.

Das Alizaringeranol B färbt ein schönes rotstichiges Violett und wird in der Wollfärberei und im Wolldruck gerne verwendet.

Die wichtigeren im vorstehenden Kapitel erwähnten Patente.

1. Deutsche Reichspatente.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
3565	Przibram	Sulfuration von Alizarin (20 % Oleum)	I. 310	1878
6526	Przibram	Amidoanthrachinon aus Nitroanthrachinon (mit NH_3), Farbstoffe daraus (mit Oleum)	I. 310	1878
15616	Prud'homme	Sulfuration von Alizarin (Salpeter-Schwefelsäure)	I. 311	1881
17695	B.	Alizarinblaubisulfitverbindung	I. 168	1881
23008	B.	Alizarinblaubisulfitverbindung	I. 169	1882
38454	By.	Alizarin in Stücken (Glycerin)	I. 309	1886
41518	B.	Naphthazarinbisulfitverbindung	I. 570	1887
46654	B.	Oxyalizarinblau und Alizarinblausulfosäure, Zersetzung von H_2SO_4-Estern	II. 111	1888
47252	B.	Alizarinindigoblau	II. 116	1888
50164	By.	6- und 7-Alizarinsulfosäure, Alizarinblau-α-sulfosäure	II. 118	1888
50708	By.	Alizarinblau-β-sulfosäure	II. 120	1888
54624	M.	Oxyalizarin-β-chinoline	II. 122	1890
56951	By.	6- und 7-Alizarinsulfosäure aus Alizarindisulfosäure	III. 269	1890
56952	By.	3.6- und 3.7-Alizarindisulfosäure	III. 269	1890
58480	By.	Dioxyalizarinblau aus Nitroalizarinbordeaux	III. 250	1890
59190	M.	Nitro- und Amidoalizarinblau	III. 249	1891
60855	By.	Alizarinbordeaux aus Alizarin	III. 198	1890
61919	By.	Oxyanthrachinon mit NH_3	III. 233	1890
62018	By.	Alizarincyanin aus Bordeaux (MnO_2)	III. 212	1890
62019	By.	Oxyanthrachinonäther mit NH_3	III. 235	1890
62531	By.	Heptaoxyanthrachinon aus Ruffigallussäure	III. 199	1890
62703	Orth	Alizarinblau mit Acroleïn oder Acetaldehyd	III. 247	1891
63693	By.	Alizarinbordeaux aus Chinizarin	III. 201	1890
64418	By.	Hexaoxyanthrachinon aus Trioxyanthrachinon	III. 205	1890
65182	By.	Alizarinbordeaux und Hexaoxyanthrachinon aus Anthrachinon	III. 207	1890
65375	By.	Hexaoxyanthrachinon aus Anthrachryson	III. 208	1891
66153	By.	Hexaoxyanthrachinon aus Alizarinbordeaux (MnO_2)-Dichinone	III. 215	1891
66917	By.	Oxyanthrachinon mit NH_3	III. 234	1891
67102	B.	Hydroxylierung von Dinitroanthrachinon	III. 254	1891
67470	M.	α-Anthrachinonchinoline, Alizaringrün	III. 252	1892
68113	By.	Dichinone von Hexaoxyanthrachinon und Dioxyalizarinblau (MnO_2)	III. 219	1891
68114	By.	Penta- u. Hexaoxyanthrachinon aus Oxychrysazin	III. 220	1891
68123	By.	Hexaoxyanthrachinon aus Anthrachryson (MnO_2)	III. 222	1891
69933	By.	Nitrohexaoxyanthrachinon (MnO_2)	III. 224	1892
70234	By.	Oxyanthrachinon mit Phenolen	III. 230	1891
70515	M.	α-Nitroanthra- und Flavopurpurin	III. 262	1892
70665	M.	6- und 7-Oxyalizaringrün	III. 253	1892
70803	M.	Anthrachrysondisulfosäure	III. 242	1892

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
70806	M.	Dinitroanthrachrysondisulfosäure	III. 243	1892
71386	By.	Naphthazarin (S_2O_3)	III. 271	1892
71435	B.	Hydroxylierung von Dinitroanthrachinon, Abspaltung der Sulfogruppen	III. 255	1892
72204	By.	Oxyanthrachinon mit NH_3	III. 239	1891
73684	M.	Diamidoanthrachrysondisulfosäure	III. 246	1893
73961	Soc. mat. col.	Anthracendisulfosäure	III. 196	1893
74562	By.	β-Nitrooxyanthrachinon (Borsäureester)	III. 266	1893
74598	By.	α-Nitrooxyanthrachinon (α-Nitroalizarin)	III. 264	1893
75288	M.	β-Chloranthrachinon	III. 260	1893
75490	M.	Dioxyanthrachrysondisulfosäure	IV. 337	1893
75854	G.	Methylierung mit CH_2O	III. 22	1891
76262	B.	Hydroxylierg. v. Dinitroanthrachinon (SO_3, S usw.)	III. 257	1892
76922	B.	Naphthazarin aus 1.8-Dinitronaphthalin	IV. 344	1893
77179	M.	β-Halogenaliz. aus Alizarin-3-sulfosäure	IV. 330	1893
77720	M.	Disulfhydroanthrachrysondisulfosäure	IV. 338	1894
77818	M.	Dimethoxyanthrachinon aus Dinitroanthrachinon	IV. 304	1893
78642	M.	Dichloralizarin aus entspr. Disulfosäure	IV. 331	1894
78772	M.	Nitroamidoanthrachinon aus Dinitroanthrachinon	IV. 305	1894
79768	By.	Hexaoxyanthrachinon aus 1.5-Dinitroanthrachinon (Bo_2O_3)	IV. 293	1893
80407	M.	β-Anthrachinoncarbonsäure	IV. 335	1894
81230	M.	Alizarin in Stücken (Stärke)	IV. 334	1894
81245	By.	Chinizarin aus Anthrachinon	IV. 296	1893
81481	By.	Hexaoxyanthrachinon aus Anthrachryson	IV. 272	1893
81960	By.	Chinizarin mit (B_2O_3, 280°)	IV. 274	1893
81961	By.	Oxyalizarinblau	IV. 275	1894
82574	By.	Naphthopurpurin	IV. 347	1894
84505	By.	Derivate des Chinizarins	IV. 300	1895
84509	By.	Sulfuration von Chinizaringrün	IV. 325	1894
84893	By.	Congorot, Oxydation von Anilinazonaphthionsäure	IV. 846	1895
86150	By.	Arylierung von Polyoxyanthrachinon	IV. 308	1894
86539	By.	Arylierung von Aryloxyanthrachinon	IV. 312	1895
86630	By.	Chinizarin aus β-Oxyanthrachinon	IV. 301	1895
86968	By.	Oxydat. von Anthragallol u. Rufigallol	IV. 276	1895
87334	Knüppel	β-Anthrachinonchinoline u. Derivate (As_2O_5)	IV. 1134	1894
89027	By.	Chinizarin aus Purpurin	IV. 322	1895
89090	By.	Arylierung von Nitroanthrachinon	IV. 314	1895
90722	By.	Leukoalizarinbordeaux	IV. 324	1896
91149	By.	Arylierung v. Leukooxyanthrachinon (Chinizarin)	IV. 315	1895
91150	By.	Chinizaringrün (Leukochinizarin)	IV. 316	1896
91152	By.	Chinizaringrün (Leukochinizarin)	IV. 318	1896
91202	B.	Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin	IV. 164	1896
92591	By.	Arylierung v. Oxy-Anthr. (vorherg. Redukt.)	IV. 319	1896
92997	By.	Sulfuration von Leukochinizarin	IV. 328	1896
93310	By.	Oxydat. der Leukochinizarinsulfosäure	IV. 327	1896
95547	By.	Oxydation von Leukochinizaringrün	V. 292	1896
96059	B.	Reduktion von Dinitroanthrachinon (Phenole)	V. 283	1897

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
96197	By.	Dinitroanthrachinon mit S_2O_3	IV. 292	1892
96364	By.	Disulfodinitroanthrarufin (Saphirol)	V. 246	1897
97674	By.	1.5-Dioxyanthrachinon	V. 261	1897
99611	M.	Diamidodisulfoanthraflavinsäure	V. 259	1897
99912	M.	Diamidodisulfoisoanthraflavinsäure	V. 260	1897
99874	M.	Dinitrodisulfoanthraflavinsäure	V. 258	1897
100136	By.	Dinitrodisulfochrysazin, isom. Saphirol	V. 247	1897
100138	By.	Diamidochrysazinss.	V. 245	1899
101152	B.	Arylamidonaphthazarin, Bisulfitverbind.	V. 327	1897
101220	By.	Anthrarufin und Hexaoxyanthrachinon aus Anthrachinon	V. 263	1897
101525	B.	Arylamidonaphthazarin	V. 325	1896
101919	By.	Chinizaringrün-6-sulfosäure	V. 297	1898
102638	By.	1.2.3.4-Tetraoxyanthrachinon	V. 264	1898
103150	B.	Naphthazarin mit Phenolen	V. 323	1897
103395	By.	Saphirol aus Dinitroanthrarufin u. Sulfit	V. 252	1897
103988	By.	Tetra- und Hexaoxyanthrachinon aus Dioxyanthrachinon-disulfosäure	V. 266	1898
104282	By.	Hydroxylierung von Dinitroanthrachinon, Zwischenprodukte	V. 276	1898
104901	By.	Dihalogendiamidoanthrachinon	V. 285	1898
105567	By.	Hexaoxyanthrachinon aus Dinitroanthrachinon	V. 277	1897
105634	By.	Chinizaringrün-7-sulfosäure	V. 298	1898
106227	B.	Arylierung von Dinitroanthrachinon	V. 307	1898
106505	M.	Oxyanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäuren [$Ca(OH)_2$]	V. 275	1898
108274	B.	Sulfuration von 1.5-Diarylamidoanthrachinon	V. 311	1898
108362	By.	Diamidoanthrarufindisulfosäure (S_2O_3)	V. 251	1899
108578	By.	Diamidoanthrarufinmonosulfosäure	V. 252	1899
108837	Soc. mat. col.	Dialkylamidoanthrachinon	V. 316	1898
110880	By.	Diamidoanthrarufinmonosulfosäure	V. 254	1899
111919	M.	Pentaoxyanthrachinon und Disulfosäure	V. 270	1898
112297	Soc. mat. col.	Alkyl- und Dialkylamidoanthrachinon vgl. ff.	VI. 306	1898
115048	By.	Brom-α-Amidoanthrachinon	VI. 325	1899
117892	By.	Diamidoanthrarufinmonosulfosäure	VI. 347	1897
119228	By.	Diamidoanthrarufinmonosulfosäure	VI. 351	1899
119756	By.	Oxy- u. Amidooxyanthrachinon aus Anthrachinondichinonen	VI. 345	1899
119959	B.	Oxyanthrachinon mit NH_3	VI. 339	1899
121528	B.	Arylierung von Tetrabromdiamidoanthrachinon	VI. 391	1898
121684	B.	Sulfurierung von Amidohalogenarylamidoanthrachinon	VI. 395	1898
121685	B.	Sulfurierung von Amidohalogenarylamidoanthrachinon	VI. 396	1899
125391	By.	Nitrierung von α-Acetylamidoanthrachinon	VI. 297	1900
125579	By.	Oxyalizarin aus Nitroanthrachinon	VI. 335	1900
125698	By.	Arylierung von 1.4-Dichloranthrachinon	VI. 359	1900
126392	By.	Arylierung von Amidodibromanthrachinon, Sulfuration	VI. 360	1899

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
126803	By.	Arylierung von 1.4-Nitrochloranthrachinon	VI. 362	1900
127532	By.	Dibrom-α-Oxyanthrachinon, Arylierung	VI. 368	1900
127699	By.	Halogenierung von 1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon	VI. 328	1901
127780	By.	Dinitrierung von $\alpha\alpha$-Acetyldiaminoanthrachinon	VI. 299	1900
128845	B.	Amidobromanthrachinon aus Nitroanthrachinon mit Br	VI. 317	1900
129845	B.	N-Dihydro-1.2.2'.1'-Anthrachinonazin	VI. 412	1901
129847	B.	Indanthrensulfosäure (Mono und Di)	VI. 413	1901
129848	B.	N-Dihydro-Anthrahydrochinonanthrachinonazin	VI. 414	1901
131403	By.	1-Oxy-4-Halogenanthrachinon	VI. 329	1901
131873	B.	1-Amido-2-methyl-4-toluido-Anthrachinon	VI. 406	1900
132622	B.	Sulfurierung von Amidomethylarylamidoanthrachinon	VI. 409	1901
133686	B.	Kalischmelze von β-NH_2-Anthrachinon bei 350°	VI. 417	1901
135407	B.	Umküpen von Indanthren	VI. 415	1901
135561	By.	Reduktion von Nitroamidoanthrachinon	VI. 298	1900
135634	By.	Amidosulfo- und Amidoanthrachinon 2.6	VI. 305	1901
136015	B.	Flavanthren ($AlCl_3$)	VI. 417	1901
136777	By.	Dialkylierung von negat. substituiertem Anthrachinon	VI. 374	1900
137782	By.	Nitrierung von α- u. $\alpha\alpha$-Chloranthrachinon	VI.1304	1900
137783	B.	Tetrabrom-1.5-Diamidoanthrachinon	VI. 312	1898
137948	Wed.	Alizarin, Flavo- und Anthrapurpurin	VI.1309	1900
138119	B.	Flavanthren ($SbCl_5$)	VII. 228	1902
138167	B.	Bromierung von Indanthren	VII. 229	1902
139581	By.	Arylierung von negativ substituiertem Dimethylamidoanthrachinon	VII. 207	1900
139633	B.	Indanthren, Oxydation	VII. 227	1900
139634	B.	Flavanthrenküpe (Na-Salz)	VII. 229	1901
140127	Wed.	Alizarin, Flavo- und Anthrapurpurin	VI.1311	1901
140128	Wed.	Anthraflavinsäure	VI.1312	1901
140129	Wed.	Alizarin, Flavo- und Anthrapurpurin	VI.1313	1901
141296	By.	α-Sulfosäuren von Oxyanthrachinon	VII. 195	1902
141355	B.	Indanthren, Oxydation	VII. 227	1901
142154	By.	Arylierung α-ständiger Sulfogruppen	VII. 209	1902
143804	By.	Reduktion von Dinitrodiamidoanthrachinon	VII. 199	1900
144634	By.	Alkylamidoanthrachinon aus α-substituiertem Anthrachinon	VII. 201	1900
145238	By.	Oxyanthrachinon aus Nitroanthrachinon m. Pyridin	VII. 188	1902
145239	By.	Arylierung von Purpurin	VII. 197	1902
147851	By.	Nitroamidoanthrachinon aus Di-Nitroanthrachinon mit Dimethylanilin	VII. 177	1902
148110	Ciba	Anthrachinonderivate über entspr. Benzoylbenzoesäuren	VII. 192	1903
148306	B.	Arylierung von Oxyanthrachinon	VII. 215	1902
148767	By.	Arylierung von p-Amino-Nitroanthrachinon	VII. 210	1903
149801	By.	Katalytische Monosulfuration d. Anthrachinon	VII. 194	1902
151018	B.	Arylierung von Halogenoxyanthrachinon.	VII. 216	1902

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
151511	By.	Arylierung von Polyoxyanthrachinon (Purpurin)	VII. 198	1902
151513	By.	Sulfuration von Arylamidoanthrachinon	VII. 213	1903
152175	Wed.	1-Chlor-2-Oxyanthrachinon	VII. 167	1902
153129	By.	Chinizarin (Hg, $NaNO_2$) aus Anthrachinon	VII. 182	1903
154353	By.	1-Amido-4-Oxyanthrachinon aus α-Amidoanthrachinon	VII. 191	1903
155045	By.	Chinizarinsulfosäure aus Anthrachinon-α-Sulfosäure	VII. 184	1903
155415	B.	Chlorierung von Indanthren	VII, 230	1903
156056	By.	Methylierung von Amidoanthrachinon mit HCOH	VIII. 288	1901
156759	By.	Nitrierung von Alkylamidoanthrachinon	VIII. 293	1901
156803	M.	Nitrierung von α-Amidoanthrachinon	VIII. 286	1904
156960	By.	1.2.5-Trioxyanthrachinon aus Alizarin	VIII. 254	1903
157123	By.	Katalytische Disulfuration d. Anthrachinon	VIII. 230	1903
157449	B.	Chlorierung von Indanthren (SO_2Cl_2)	VIII. 351	1903
157685	B.	Kalischmelze von 1.5-Diamidoanthrachinon	VIII. 353	1904
158076	M.	Nitrierung von Diamidoanthrachinon	VII. 776	1900
158287	By.	Indanthren aus 1-Amido-2-Halogenanthrachinon und Derivate	VIII. 341	1903
158474	By.	3.3′-Dibrom- und N-Dimethylindanthren (K)	VIII. 342	1903
158531	By.	Aryläther aus negativ substituiertem Anthrachinon	VIII. 241	1903
158891	By.	Oxyanthrachinon aus Nitroanthrachinon mit Kalk	VIII. 253	1903
159129	By.	Methylamidoarylamidoanthrachinon	VIII. 323	1901
159942	By.	Indanthren mit Formaldehyd	VIII. 350	1904
160169	By.	1-Amido-2-Bromanthrachinon (direkt)	VIII. 279	1904
160814	B.	Alkalischmelze von Amidoanthrachinon-Formaldehyd	VIII. 353	1904
161026	By.	1.4.8-Trioxyanthrachinon (Hexaoxy) aus Chrysazin	VIII. 256	1904
161923	By.	Indanthren (mit Cl_2 bei 220°)	VIII. 344	1904
161954	By.	1-Oxy-4-Diazoanthrachinon	VIII. 252	1904
162035	By.	Oxy-Gruppe in Anthrachinon und Derivate	VIII. 258	1904
162824	By.	αα (αβ)-Dianthrachinonylamine	VIII. 363	1903
163041	By.	1.4.8 und 1.4.5.8-Oxyanthrachinon aus 1.8- und 1.5-Oxyanthrachinon	VIII. 257	1904
163042	By.	Nitrierung von α- und αα-Oxyanthrachinon	VIII. 268	1904
163646	By.	Sulfuration v. Methylamidoarylamidoanthrachinon	VIII. 324	1901
164292	By.	Anthrachinonsulfosäuren aus Nitroanthrachinon	VIII. 231	1903
164791	By.	Halogenierung von Alkylamidoanthrachinon	VIII. 280	1901
165139	By.	Arylierung von 1-Methylamido-4-Nitroanthrachinon	VIII. 355	1901
165728	By.	Alkyl- und Arylaminoanthrachinon aus Anthrachinonaryläthern	VIII. 289	1903
166433	By.	Arylierung von 1.4.5-Trioxyanthrachinon-6-Sulfosäure	VIII. 327	1904
167169	By.	Anthrachinon-α-Sulfosäuren aus α-Nitroanthrachin.	VIII. 232	1903
167410	By.	Nitrierung von α- und β-Amidoanthrachinonurethan	VIII. 297	1904
167461	By.	1.1′-Dioxy-2.2′-Dianthrachinonyl	VIII. 239	1904
167641	B.	Naphthopurpurin	VIII. 378	1905
167699	M.	Dinitrierung des Anthrachinons und Methoxyderivate daraus	VIII. 266	1904

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
168042	B.	Chlorierung von Indanthren ($SbCl_5$)	VIII. 352	1903
168291	J. Walter	Oxydation von Anthracen mit Luft über Pt	VIII. 29	1904
170108	By.	α-Oxyanthrachinon aus α-Anthrachinonsulfosäuren $Ca(OH)_2$	fehlt	1903
170113	By.	Sulfuration von 1.4.5-Diarylamidoxyanthrachinon	VIII. 329	1904
170329	Wed.	Anthrachinon-di- und -trisulfosäuren	VIII. 233	1903
170562	By.	Isomere Indanthrene und Azine	VIII. 348	1904
171293	By.	Anthrachinonpyrazole	VIII. 304	1904
171588	By.	Polynitrierung v. α- u. β-Amidoanthrachinonurethan	VIII. 299	1904
171836	By.	Oxydation von Alizarinblau	VIII. 338	1905
171939	B.	Benzanthronchinolin	VIII. 369	1904
172105	M.	Chlorchinizarin (Friedel-Crafts)	VIII. 276	1904
172575	By.	Disulfhydroanthrarufindisulfosäure	VIII. 331	1905
172609	B.	Dibenzanthrondichinolin (Cyananthren)	VIII. 371	1904
172642	By.	α-Oxyanthrachinon aus α-Anthrachinonsulfosäure	VIII. 238	1903
172688	By.	Chinizarinsulfosäuren a. α-Anthrachinonsulfosäuren	VIII. 259	1904
172733	By.	Dibromflavanthren	VIII. 354	1904
174131	M.	Methylierung von Aryldiaminoanthrachinon	VIII. 320	1905
174494	B.	Färbung von Pyranthron	VIII. 359	1905
174699	By.	α-β-Dianthrimid	VIII. 365	1905
174984	B.	β-Anthrachinonaldehyd	VIII. 307	1905
175024	By.	α-Amino-, Aryl- und Alkylaminoanthrachinon aus α-Anthrachinonsulfosäuren	VIII. 283	1902
175067	B.	Pyranthron	VIII. 356	1905
175069	By.	Arylierung von Aminoanthrachinon	VIII. 291	1905
175663	Wed.	Halogenierung von Oxyanthrachinon	VIII. 272	1901
176018	B.	Benzanthron (Anilinsulfat)	VIII. 372	1904
177574	B.	Halogenierung von Violanthron	VIII. 375	1905
178129	By.	Nitrierung und Reduktion von α-β-Dianthrimid	VIII. 365	1905
178130	By.	1.2.2'.3'-Dihydroanthrachinonazin	VIII. 346	1905
178631	By.	1.2.5-Oxyanthrachinon aus Alizarin-5-Sulfosäure	VIII. 255	1904
178840	By.	Disulfhydroanthrarufindisulfosäure	VIII. 332	1905
179893	B.	Färben von Anthraflavon	VIII. 357	1905
180016	By.	Disulfhydroanthrarufindisulfosäure	VIII. 334	1905
180157	B.	Dianthrachinonylderivate (2.2'-Dimethyl)	VIII. 355	1905
181722	By.	$\alpha\alpha$-Aryl- u. Alkyldiaminoanthrachinon aus Disulfosäure	VIII. 284	1903
181879	M.	Arylierung von Oxy- und Leukoxyanthrachinon	VIII. 318	1903
183332	M.	Nitrierung von Oxyanthrachinon	VIII. 271	1906
183395	M.	Arylierung von Brom-1-Amidoanthrachinon-5 (8)-Sulfosäure	VIII. 312	1903
184495	B.	2.2'-Dimethyl-1.1'-Dianthrachinonyl	IX. 794	1905
184905	B.	β-α-β'-α'-Trianthrimid	VIII. 367	1906
185221	B.	Indanthrendunkelblau (Violanthron)	IX. 824	1904
185222	B.	Nitrierung von Violanthren (Indanthrengrün)	IX. 830	1904
185548	By.	Anthrapyridine	IX. 730	1906
186526	B.	Alizarin aus Anthrachinon (oxyd. Schmelze)	VIII. 237	1904
186596	B.	Chlorierung von Pyranthron	IX. 798	1906
186636	B.	Indanthren aus α-Amidoanthrachinon	IX. 777	1906

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Fried-länder	Jahr
186637	B.	Indanthren aus α-Amidoanthrachinon	IX. 778	1906
186990	B.	Schwefelschmelze von Anthracen	IX. 806	1906
189937	Wed.	3-Chloralizarin und Chlorflavopurpurin	IX. 685	1903
190656	B.	Aminoanthrachinon mit Cu, Indranthrenbraun	IX. 786	1906
192201	By.	Anthrachinonpyridone	IX. 732	1906
192970	B.	Acetaminoanthrachinon mit $AlCl_3$	IX. 788	1906
193121	By.	Indanthren aus 1-Amino-2-Halogenanthrachinon und Derivate	IX. 783	1907
193959	B.	Halogenierung von Benzanthron	IX. 821	1906
193961	Heller	Naphthanthrachinon (Siriusgelb)	IX. 669	1906
194197	By.	Anthranole, Dianthrachinonylderivate	IX. 805	1906
194252	B.	Iso-Dibenzanthron (Indanthrenviolett)	IX. 826	1906
194253	By.	Anthrapyridonchinonimide	IX. 758	1906
194955	Wed.	Flavopurpurin	IX. 692	1906
195028	M.	Oxyanthrarufin und Oxychrysazin	VIII. 1361	1906
196980	M.	Oxyanthrarufin und Oxychrysazin	IX. 691	1907
197554	B.	α-β-α'-β'-Trianthrimid	IX. 765	1907
197649	By.	α-Oxyanthrachinon aus α-Sulfosäure	IX. 679	1904
198048	B.	Acetaminoanthrachinon mit $POCl_3$	IX. 789	1907
199756	B.	Anthraflavon	IX. 793	1905
199758	B.	Chlorierung von Acylaminoanthrachinon	IX. 706	1907
200335	B.	Methylbenzanthron	IX. 817	1905
200682	Erban	Alizarin in Stücken (Leim, Borax)	IX. 841	1904
201542	By.	Anthranole aus Anthrachinon und Derivaten	IX. 682	1907
201904	By.	Alkylierung und Arylierung von Halogenanthrachinonpyridonen	IX. 736	1907
202398	Wed.	α-β-Anthrachinondisulfosäuren u. Oxyanthrachinon	IX. 671	1903
203083	By.	Oxyanthrachinon aus Halogenanthrachinon	IX. 681	1906
203436	By.	Dianthrachinonyle	IX. 803	1906
203752	By.	Anthrachinonpyridone	IX. 735	1907
204772	By.	Anthrachinonmercaptane aus Halogenanthrachinon	IX. 702	1907
204958	Ciba	Schwefelung von Aminomethylanthrachinon	IX. 807	1907
205035	M.	Anthrachinonpyrimidone (mit Urethanen)	IX. 740	1907
205097	By.	Flavopurpurin (50 % NaOH)	IX. 693	1907
205195	By.	Halogenanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäuren	IX. 673	1907
205218	Ciba	o-Chlor-β-Methylanthrachinon (Friedel-Craffts)	IX. 809	1907
205294	B.	Halogenbenzanthrone aus Halogenanthrachinon	IX. 820	1905
205881	By.	Alkylamidoanthrachinon aus Oxyanthrachinonalkyläther	IX. 716	1903
205913	By.	Chloranthrachinonsulfosäuren aus Disulfosäure	IX. 673	1907
205914	M.	Anthrachinonpyrimidone (mit Harnstoff)	IX. 741	1907
205965	Wed.	α-Alizarinmonosulfosäure (katalyt.)	IX. 687	1903
206054	By.	Anthrachinonrhodanide	IX. 700	1907
206536	By.	Anthrachinonmercaptane aus Halogenanthrachinon	IX. 703	1908
206717	B.	α-β-Trianthrimide und Derivate	IX. 767	1908
208640	By.	Anthrachinonmercaptane aus Anthrachinonrhodaniden	IX. 701	1907
208845	By.	Färbung von α-β-Dianthrimid	IX. 847	1908
208969	M.	Kalischmelze von Diamidodianthrachinonyl	IX. 776	1908

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
209033	By.	Anthrapyridone und Derivate	IX. 736	1907
209231	Ciba	Schwefelung von ω-Dichlormethylanthrachinon	IX. 810	1907
209232	Ciba	Schwefelung von Methylanthrachinon	IX. 814	1908
209351	Ciba	Schwefelung von Methylbenzanthron	IX. 836	1908
210019	By.	Succinylaminoanthrachinon	IX. 750	1908
210863	Wed.	Alizarindisulfosäuren (katalyt.), Abspaltung einer Sulfogruppe	IX. 688	1908
211927	B.	Halogenpyranthrone	IX. 796	1908
212436	By.	Succinylaminoanthrachinon	IX. 751	1908
212697	M.	Xanthopurpurin aus Purpurin	IX. 691	1907
212857	By.	Anthrachinonmercaptane a. Anthrachinonsulfosäure	IX. 704	1908
213473	By.	Ausfärbung von Benzoylaminoanthrachinon	IX. 748	1908
213500	By.	Oxybenzoylaminoanthrachinon (SO_3)	IX. 747	1908
213506	Ciba	Schwefelung von Chlormethylanthrachinon	IX. 813	1907
214150	By.	Chlornitroanthrachinon aus Nitroanthrachinonsulfosäure	IX. 674	1908
214714	B.	Trichloranthrachinon aus Dichloranthrachinonsulfosäure	IX. 678	1908
215006	B.	Dianthrachinonyl (Diazoverbindung)	IX. 795	1908
215182	B.	Anthrachinoncarbonsäurechlorid mit Diaminen	IX. 757	1908
216071	B.	1.4-Dichloranthrachinon-6-(5)-sulfosäure aus Anthrachinon-β-(α)-sulfosäure	IX. 677	1907
216668	By.	Derivate von Di- und Trianthrimiden	IX. 763	1908
216715	B.	ω-Dihalogen-2-Methylanthrachinon	IX. 676	1905
216772	By.	Benzoylaminoanthrachinon (Benzamid)	IX. 747	1908
216891	B.	Indanthrenmonosulfosäure	IX. 782	1908
216980	By.	Acylaminoanthrachinon	IX. 753	1908
217570	B.	Halogenierung von Isoviolanthron	IX. 827	1909
218162	B.	Halogenierung von Pyranthron	IX. 799	1909
218571	By.	1.4-Diamidoanthrachinon mit Epichlorhydrin	IX. 714	1908
220314	By.	Anthrapyrimidine und -pirimidone	IX. 747	1908
220580	By.	Nitrierung und Reduktion von Pyranthron	IX. 800	1909
220581	By.	Benzoylaminoanthrimide	IX. 764	1909
220627	By.	Sulfurierung von Alkylamidoanthrachinon	IX. 715	1909
221853	Ullmann	Anthrachinonacridone (aus Chloranthrachinon)	X. 703	1909
223069	By.	Acetylaminoanthrachinonsulfosäure	X. 607	1909
223103	By.	Flavopurpurin (50 % NaOH)	IX.1196	1908
223176	Ciba	Nachbehandlung von Anthrachinonschwefelfarbstoff	X. 747	1909
223367	By.	Diphenylendioxyd	X. 155	1909
223510	By.	Monosuccinylaminoanthrachinon	X. 641	1908
224500	M.	Schwefelung von Aminoanthrachinon mit S_2Cl_2	X. 735	1909
224808	By.	Monoacylaminoanthrachinon	X. 642	1908
224982	Ullmann	Arylsulfaminoanthrachinon	X. 586	1909
225232	By.	Benzoylaminoanthrachinon	IX.1197	1908
226215	B.	Indanthrenschwarz	IX.1200	1910
226879	By.	Schwefelschmelze von Anthrachinonmercaptanen	X. 743	1909
226940	By.	Ausfärbung von Acylaminoanthrachinon	X. 649	1908
227104	By.	Benzoylierung von Diamidodianthrachinonyl	X. 643	1908
227324	Ullmann	N-Alkyl- und Arylarylsulfaminoanthrachinon	X. 587	1909

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
227 398	By.	Dimethyldibenzoyldiamidodianthrachinonyl	X. 644	1909
227 790	B.	Oxydation von Indanthren	X. 694	1909
228 901	By.	Tetrachloranthrachinon-1.4.5.8 aus Anthrachinon	X. 578	1909
228 992	By.	Benzoylierung von Aminoanthrimiden	X. 644	1908
229 166	By.	Chlorierung von Indanthren (C_6H_5COCl)	X. 695	1909
229 394	B.	1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure	X. 601	1909
229 401	B.	Naphthanthrachinon (Siriusgelb)	X. 772	1908
230 052	By.	Dibromdianthrachinonyl mit 2 Mol. Aminoanthrachinon und Derivate	X. 634	1910
230 454	Ullmann	Anthrachinonpyridazon	X. 751	1909
231 854	M.	Anthrachinonylamin-Thioxanthon	X. 730	1909
232 739	M.	Dianthrachinonylharnstoffe	X. 659	1909
233 038	Agfa	Bromierung von Anthrachinonacridonen	X. 704	1910
233 073	By.	Benzoylaminoanthrachinon als Lacke	X. 652	1909
233 126	By.	Sulfuration von Arylamido-Anthra-N-methylpyridonen	X. 609	1909
234 977	B.	Anthrachinondiacridone	X. 713	1909
235 094	By.	Oxyanthrachinon mit Anthrachinonmercaptanen (Kond.)	X. 744	1910
235 312	By.	Amidoanthrachinon mit Äthylenoxyd	X. 589	1910
235 776	Wed.	Arylierung von Disulfodinitroanthraflavin	X. 612	1909
236 375	M.	Di- und Trianthrachinonylharnstoffe	X. 662	1909
236 407	By.	Halogenanthrachinon mit Isatinen (Kond.)	X. 632	1910
236 441	Agfa	Halogenacridone mit Aminoanthrachinon	X. 705	1910
236 442	B.	Aromatische Diamine mit Nitroanthrachinoncarbonsäurechlorid	X. 633	1910
236 604	By.	Abspaltung von Halogen in Halogenanthrachinon	X. 581	1909
236 769	M.	Dialkylaminobenzyl-1-Aminoanthrachinon	X. 591	1910
237 236	B.	Anthrachinonacridone aus 1-Cl-Anthrachinon-2-COOH	X. 708	1910
237 237	B.	Anthrachinonacridone (1-C_6H_5NH-Anthrachinon-2-COCl)	X. 710	1910
237 546	B.	Dianthrachinonylacridone	X. 711	1910
238 488	By.	Oxydation von Benzoylaminoanthrachinon	X. 646	1910
238 977	Agfa	Amidierung von Anthrachinonacridonen	X. 706	1910
238 980	B.	Pyranthron	X. 688	1910
238 981	By.	Anthrachinonimidazole	X. 757	1910
238 983	Ullmann	Anthrachinonthioxanthone (Thiocarbonsäure)	X. 723	1910
239 543	M.	Amide von Anthrachinonacridonen	X. 716	1909
239 544	By.	$HClSO_3$ auf Benzoylaminoanthrimid	X. 638	1910
239 671	Scholl	Benzanthron und Derivate üb. Ketone, Pyranthron aus Pyren	X. 682	1910
239 762	M.	Anthrachinonmercaptane aus Aminoanthrachinon	X. 595	1909
240 002	B.	Pyranthrondiacridon	X. 714	1910
240 079	M.	Benzoyl-p-aminobenzoyl-α-aminoanthrachinon	X. 654	1909
240 080	M.	Anthrachinoncarbazolderivate	X. 639	1910
240 265	By.	Ausfärbung von Algolblau K	X. 700	1909
240 520	B.	Anthrachinonhydrazone und Derivate	X. 749	1910
241 472	B.	1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dialdehyd	X. 687	1910

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Fried-länder	Jahr
241 624	Scholl	1.2-Anthrachinondicarbonsäure	X. 599	1910
241 806	By.	Alizarin direkt aus Anthrachinon	X. 594	1911
241 822	M.	Anthrachinonharnstoffchlorid	X. 656	1909
241 985	M.	Anthrachinonmercaptane aus Aminoanthrachinon	X. 596	1908
242 063	B.	Halogenierung von Anthrachinonacridonen	X. 715	1911
242 386	Ullmann	Halogenthioxanthone mit Aminen	X. 724	1910
243 077	Scholl	1.2-Anthrachinondicarbonsäurederivate	X. 600	1911
243 489	Agfa	Halogenanthrachinon mit aromat. Diaminen	X. 631	1909
243 586	M.	4-Amidoanthrachinon-2.1-Acridon	X. 716	1909
243 587	M.	Aminoanthrachinonthioxanthon	X. 728	1910
243 750	B.	Anthrachinonxanthone und -thioxanthone	X. 726	1911
243 788	Ullmann	α-Anthrachinoncarbonsäure	X. 598	1909
244 372	Wed.	Anthraflavin, Sulfurierung, Nitrierung, Arylierung	X. 614	1910
245 014	Wed.	Dinitrodisulfoanthraflavinsäure, Arylierung	X. 616	1910
245 875	M.	Halogenanthrachinonacridone	X. 719	1910
245 987	By.	Alizarin aus Anthrachinon und Anthrachinonsulfosäure	X. 595	1911
246 079	By.	Leukochinizarin aus Purpurin	XI. 589	1911
247 245	Wed.	Disulfodiarylamidoanthraflavinsäure	X. 618	1911
247 411	B.	1-Amido-(Arylamido-)Anthrachinon-2-carbonsäure	X. 602	1911
248 169	By.	Anthrachinonthiazine	X. 746	1908
248 171	B.	Anthrachinondisulfid (Diphthaloylthianthrene)	XI. 658	1913
248 289	By.	Benzoylaminoanthrachinonfärbung pflanz. Fasern	X. 650	1908
248 469	M.	Benzoylaminothioxanthone	X. 729	1910
248 838	Agfa	3-Amido-(Chlor-)Anthrachinon-2-carbonsäure	X. 604	1911
248 996	B.	Arylmercaptoalizarinacridone usw.	XI. 675	1911
248 998	Agfa	Anthrachinonpyridazon	XI. 582	1911
248 999	Ullmann	Dibromflavanthren	XI. 708	1911
249 368	By.	Alizarin neben 1.2.7; 1.2.6-OH-Anthrachinon aus Anthrachinon	XI. 586	1911
249 721	By.	Mononitrodihalogenanthrachinon	XI. 550	1911
250 090	By.	Anthrachinonthiazole	XI. 639	1911
250 271	Schaar-schmidt	Dializarinthioxanthon, Nitrierung und Reduktion	XI. 681	1910
250 272	Schaar-schmidt	Arylierung von Aminodianthrachinonthioxanthon	XI. 682	1910
250 742	B.	Anthrachinoncarbonsäure aus Methylanthrachinon (Derivate)	XI. 594	1911
250 885	M.	Anthrachinonpyridone (Malonsäure)	XI. 577	1911
251 021	M.	Diphthaloylcarbazol	XI. 616	1911
251 234	M.	Oxyanthrachinon mit S_2Cl_2	XI. 612	1911
251 236	By.	Alizarin aus Anthrachinon ($Na_2S_2O_3$, Na_2S usw.)	XI. 587	1911
251 696	B.	Anthrachinonxanthone	XI. 682	1911
251 845	Wed.	Oxydation von Anthrachinonylaminen	XI. 627	1911
252 578	B.	Ersatz der Nitrogruppe d. Chlor	XI. 545	1911
252 839	By.	Anthrachinonoxazole und Anthrachinonthiazole	XI. 640	1911
253 683	M.	2-Amido-3-Bromanthrachinon aus 1-Brom-2-Amidoanthrachinon-3-Sulfosäure	XI. 554	1909
253 983	Sanders	Anthrachinonthioxanthone	XI. 680	1911
254 098	Ciba	Schwefelung von Methylbenzanthronderivaten	XI. 699	1911
254 450	B.	Ersatz der NO_2-Gruppe d. Chlor	XI. 546	1911

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
255031	By.	Chinizarin aus p-Chlorphenol	XI. 588	1912
255641	G.E.	Pyrazolanthrongelb	XI. 583	1912
256344	B.	Arylamidoanthrachinoncarbonsäuren, Acridone	XI. 597	1912
256515	B.	Alkyl-, Arylamino-, Aminoanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäuren	XI. 551	1911
257832	Wed.	Dianthrachinonylendioxyd	XI. 660	1912
258561	B.	Chlorierung von Acridonen	XI. 671	1910
259365	B.	Oxydation von α-Methylanthrachinon	XI. 595	1912
260765	By.	Pseudopurpurin aus Alizarin-3-Carbonsäure	XI. 591	1911
261270	B.	2-Amido-3-Bromanthrachinon aus 1.3 Br-2 NH_2-Anthrachinon	XI. 558	1911
261271	B.	2-Amido-3-Bromanthrachinon	XI. 559	1911
261495	C.	2.3.6.7-Diphthaloyläthylcarbazol	XI. 621	1911
261557	Ciba	Cibanongrün	XI. 701	1912
263395	B.	1-Amido-2-Bromanthrachinon aus 1-NH_2-4 Br-anthrachinon-2-sulfosäure	XI. 555	1911
263423	By.	Phenoxylierung von Aminohalogenanthrachinon	XI. 570	1911
264010	By.	Chlorierung von Anthrapyridon	XI. 580	1912
265194	Ciba	Cibanongrün	XI. 702	1912
265647	Wed.	Dibromdianthrachinonylendioxyd	XI. 661	1912
265727	B.	1-Brom-2 Amidoanthrachinon	XI. 556	1911
266563	B.	1-Brom-2-Amidoanthrachinon	XI. 557	1911
267211	B.	1-Arylamidoanthrachinon-2-carbonsäure	XI. 598	1912
267212	M.	Amidierung (Alkyl) von Anthrachinon-β-Sulfosäuren ($BaCl_2$)	XI. 552	1912
267522	M.	1.2.7.8-Diphthaloylcarbazol	XI. 620	1912
267544	M.	α-Chloranthrachinon aus α-Sulfosäure ($SOCl_2$)	XI. 546	1911
267546	M.	Anthraflavon	XI. 709	1909
267833	M.	1.2.7.8-Diphthaloylcarbazol	XI. 619	1912
268049	B.	Oxydation von Anthracen mit NO_2	XI. 541	1909
268219	B.	Dianthrachinonacridone (Erdalkali)	XI. 665	1912
269249	Agfa.	Chlorierung von 2-Methylanthrachinon	XI. 548	1913
269800	Schaarschmidt	Anthrachinonacridone über Anthrachinoncyanimine	XI. 670	1912
269842	By.	Anthrachinonindazole	XI. 651	1913
270789	M.	Pyrolanthrone	XI. 574	1912
271681	M.	$\alpha\alpha$-Dichloranthrachinon aus Anthrachinondisulfosäuren	XI. 547	1911
271790	M.	α-Anthrachinonnitrile	XI. 593	1913
271947	G.E.	Anthrachinonthiazine	XI. 656	1913
272301	By.	Purpurincarbonsäure aus Chinizarincarbonsäure	XI. 592	1913
273318	M.	Oxydation von Anthracen mit Chlorat	XII. 407	1912
273319	M.	Oxydation von Anthracen mit Chlorat	XII. 408	1912
273341	By.	Chinizarincarbonsäure aus Methylchinizarin	XII. 436	1913
273444	M.	Dianthrachinonyloxazin	XII. 470	1913
273809	Junghanns	1-Amido-2-Bromanthrachinon (direkt)	XII. 416	1911
273810	M.	α-Amido-(Aryl-)Anthrachinon aus α-Anthrachinonsulfosäuren	XII. 411	1913
274783	Scholl	Dioxydianthrachinonylenoxyd	XII. 435	1913
274784	Scholl	Tetraoxydianthrachinonyl	XII. 434	1913

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
275 220	Kardos	Küpenfarbstoffe aus Aceanthrenchinon	XII. 489	1913
275 299	By.	2-Amido-3-Bromanthrachinon	XII. 415	1912
275 517	M.	β-Anthrachinoncarbonsäure über Nitril	XII. 444	1913
275 670	B.	2.3.6.7-Diphthaloylcarbazol und Derivate	XII. 466	1912
278 660	Kardos	Küpenfarbstoffe	XII. 490	1913
279 866	B.	Nitrierung von Methylen-α-Amidoanthrachinon	XII. 419	1913
281 490	Ullmann	Vakuumdestillation von α-Nitroanthrachinon	XII. 411	1914
282 493	Ullmann	1-Oxy-4 Chloranthrachinon aus p-Chlorphenol	XII. 427	1914
282 494	Ullmann	1-Oxy-4 Chloranthrachinon aus 1-Oxyanthrachinon und SO_2Cl_2	XII. 426	1914
283 213	G.E.	Oxydation von Anthracen mit HNO_3	XII. 404	1913
284 179	G.E.	Oxydation von Anthracen mit NO_2	XII. 407	1914
284 976	M.	β-Chloranthrachinon aus β-Anthrachinonsulfochlorid	XII. 409	1913
286 095	By.	Anthrachinonacridone aus Anthrachinonylisatinen	XII. 471	1914
287 270	B.	Alizarin-, Indanthren- und Pyranthronschmelze mit alkoholischem Kali	XII. 431	1913
287 590	M.	Chlorierung von Indanthren ($SOCl_2$)	XII. 480	1913
287 614	B.	Sulfosäuren von Anthrachinonacridonen	XII. 477	1914
287 615	B.	Anthrachinonacridone	XII. 478	1914
287 867	By.	Sulfurierung mit Sulfit (Chinizarin)	XII. 436	1914
288 464	B.	Arylierung von β-Anthrachinonsulfosäuren	XII. 413	1914
288 474	By.	Sulfurierung mit Sulfit (Purpurin usw.)	XII. 437	1914
288 825	By.	Alkylierung von Amidoanthrachinon	XII. 414	1914
288 878	By.	Ersatz von Halogen durch SO_3H mit Sulfit	XII. 453	1914
289 112	By.	Sulfurierung mit Sulfit (Diaminoanthrachinon)	XII. 438	1914
290 079	B.	Indanthrendunkelblau (Dibenzanthron)	XII. 481	1914
290 084	G.E.	Oxydation von Anthrachinonmercaptanen	XII. 439	1914
290 814	G.E.	Nitrierung von β-Amidoanthrachinon	XII. 418	1914
290 879	Agfa	Ersatz der Oxygruppe durch Chlor	XII. 409	1914
290 983	M.	Anthrachinonoxazin (Ketomorpholin)	XII. 469	1913
290 984	By.	Anthrachinonderivat (quarternäre Base)	XII. 505	1914
292 247	G.E.	Alizarin aus Mesodinitroanthracen	XII. 432	1913
292 681	M.	Oxydat. zu Anthrachinon mit O_2 und CuO (Katal.)	XIII. 384	1914
293 113	Ciba	Naphthazarin mit Phenolen, Aminen	XII. 284	1913
293 660	M.	Diphthaloyldioxydiphenylendioxyd	XIII. 441	1914
293 694	M.	Bromierung von 1-Oxyanthrachinon	XII. 425	1913
295 624	B.	β-Aminoanthrachinon aus β-Chloranthrachinon	XIII. 398	1912
332 853	Ullmann	1.4-Chlornitroanthrachinon und Derivate	XIII. 389	1916
347 683	Geigy	β-Amidoanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäure	XIII. 398	1918

D.R.P.-Anmeldungen.

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
17881 F	M.	Arylierung von 1.4.5-Trioxyanthrachinon	VIII. 321	1903
25 612 F	By.	Benzoylierung v. Amidoanthrachinon (Alkylierung)	IX. 746	1908
37544 W	Wed.	α- u. α, α-Benzoylaminoanthrachinon (Benzoesäure)	XI. 627	1911
24777 W	Wed.	α.β-Benzoylaminoanthrachinon (Benzoesäure)	XII. 450	1913
44696 W	Wed.	Benzoylaminoalizarin aus Nitroanthrachinon (Benzoesäure)	XII. 451	1914
45980 W	Wed.	Derivate von Benzoylaminoanthrachinon	XII. 451	1914

D.R.P.	Patent-Inhaber	Patentinhalt	Friedländer	Jahr
46895 W	Wed.	Benzoylierung von Amidoanthrachinon mit Benzoesäure)	XIII. 403	1915
59624 W	Kopetschni	Indanthren (Synthese)	XIV. 852	1914
56505 G	Ciba	Anthrachinontriazinküpenfarbstoffe	XIV. 878	1923
		Schweizer Patente (S.P.).		
74747	Ciba	Amidoanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäuren, mit Nitrobenzol als Oxydationsmittel		1917
76558	Réverdin	Benzoylierung von Amidoanthrachinon mit Benzoylchlorid und H_2SO_4		1917
88189	Wohl	Anthrachinon aus Anthracen, Oxydation mit Luft		1920
90622	Ciba	Amidoanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäuren, Oxydation mit Nitrobenzolsulfosäure (Zusatz zu 74747)		1920
		Französische Patente (F.P.)		
83557	Gräbe, Lieb.	Alizarin aus Dibromanthracen		1868
104146	Lalande	Oxydation von Alizarin zu Purpurin mit MnO_2		1874
349531	B.	Benzanthron und Derivate (Zusatz 6719 u. 5046), Chlorierung des Benzanthrons		1905
403025	Ciba	Cibanonschwarz		1911
407593	Ciba	Methylbenzanthron aus Tolylphenylketon		1909
		Englische Patente (E.P.).		
1936	Gräbe, Lieb. Caro	Alizarin aus β-Anthrachinonsulfosäure		1869
1948	Perkin	Alizarin aus β-Anthrachinonsulfosäure		1869
127223[10]	Geigy	β-Amidoanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäure mit $CaCl_2$, $MgCl_2$		1919
		Amerikanische Patente (A.P.).		
186032		Darstellung von Alizarinblau		1877
1044673	B.	Dichlorthioxanthone des Anthrachinons		1911
1044674	B.	Dichloranthrachinonthioxanthone		1911
1255719	Ciba	Aminoanthrachinon aus Anthrachinonsulfosäuren		1917
1285117	H. Gibbs	Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin (Luftoxydat.)		1917

Anhang.

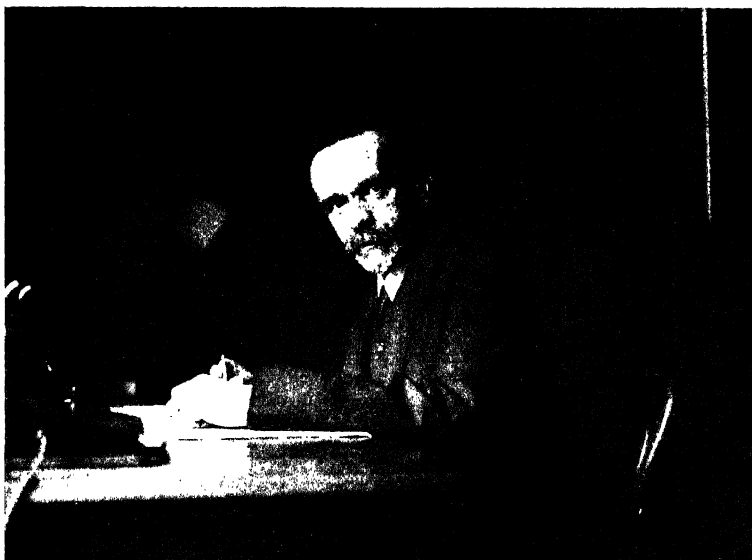
Neunzehntes Kapitel.

Die Eigenschaften der Farbstoffe in optischer Beziehung.

1. Physikalische Eigenschaften.
2. Physiologische Eigenschaften.

Die Farbstoffe haben, wie im ersten Kapitel auseinandergesetzt wurde, die besondere Eigenschaft, bestimmte Bezirke des vollkommenen Spektrums im sichtbaren Bereiche auszulöschen, oder wenn diese Auslöschung nicht vollständig ist, diese Bezirke doch zu verdunkeln. Die Physik lehrt uns, wie man derartige Absorptionen mittels der spektralanalytischen Methoden bestimmt, und in den folgenden Kapiteln sollen diese physikalischen und physiologischen Methoden beschrieben werden. Es kann sich nicht um eine erschöpfende Darstellung handeln, weil diese sich schon in andern Lehrbüchern findet, sondern es soll nur versucht werden, das Wesentliche in bezug auf die eigentlichen Farbstoffe darzustellen. Hier interessiert uns besonders die qualitative Bestimmung von Farben und daher müssen zwei verschiedene physikalische Methoden beschrieben werden Die eine ist diejenige von *Hartley* und seinen Schülern, die andere ist die Analyse nach *Formánek*. Die *Hartley*sche Methode wurde bereits im theoretischen Teile wiederholt erwähnt.

Die *Formánek*sche Methode ist, im Gegensatz zu der rein physikalischen nach *Hartley*, eine mehr physiologische, indem sie nicht die photographische Platte verwendet, sondern sich mit der einfachen Beobachtung durch das menschliche Auge begnügt. Sie ist im wesentlichen eine praktische Methode und dient dem Farbenchemiker dazu, an einem gegebenen Farbstoffe die sichtbaren dunkeln Banden im Absorptionsspektrum zu studieren, woraus man in sehr vielen Fällen einen sichern Schluß auf die Art (Chemismus) des Farbstoffes ziehen und in der Mehrzahl der Fälle ohne Schwierigkeit direkt an Hand des vorhandenen Materials den Farbstoff als Individuum identifizieren kann.

Die physiologische Methode beruht in noch erhöhtem Maße als die *Formánek*sche auf der Betrachtung der Farbe durch das Auge. Während die Analyse durch Dispersion (Spektrum) uns darüber belehrt, welche Bezirke des Spektrums durch das Molekül ausgelöscht werden, so sagt sie uns anderseits gar nichts darüber, welche Nuance (Farbton) das Auge am angewandten Farbstoffe beobachtet. Allerdings wissen wir, daß ein Farbstoff immer jene Spektralbezirke auslöscht, welche seiner physiologisch bemerkbaren Farbe komplementär sind, aber es ist nicht möglich aus dieser Überlegung sich ein genaues Bild von der Erscheinungsform des Farbstoffes zu machen, und doch ist für den Farbenchemiker der Farbton, oder die Nuance, letzten Endes das Wesentliche. Dies ist um so mehr der Fall, als der Farbenchemiker in der Lage ist, eine scheinbar identische Nuance mit sehr verschiedenen Verbindungen zu erzeugen, und das Absorptionsspektrum interessiert den Chemiker-Koloristen erst dann, wenn er es zur Aufklärung der chemischen Konstitution benützen will. Die Bestimmung eines gegebenen Farbtones kann durch die *Ostwald*sche Methode erfolgen und beruht in der quantitativen Bestimmung der reinen Farbe, bezogen auf den physiologischen Farbenkreis einerseits und anderseits auf der Bestimmung des Weiß- und des Schwarzgehaltes. Diese Art der Bestimmung ist erst in ihrem Anfangsstadium und noch nicht vollkommen befriedigend. Die Gründe, weshalb die neue Farbenlehre sich noch nicht allgemein durchgesetzt hat, sind verschiedener Art, jedoch erscheint sie mir eine nötige Ergänzung zur physikalischen Farbenlehre,

Dr. Traugott Sandmeyer

1854–1922

dessen höchst komplizierte Indigosynthese einen Höhepunkt auf diesem Gebiete darstellt.

 Verlag von Julius Springer in Berlin.

welche uns allein noch keinerlei Anhaltspunkte darüber gibt, welcher Art der optische Eindruck auf das Gehirn des Menschen ist. Ich möchte in diesem Buche die *Ostwald*sche Farbenlehre nicht beschreiben, weil dies einen zu großen Raum einnähme. Ich verweise auf die zahlreichen *Ostwald*schen Veröffentlichungen und bemerke hier nur, daß ich an verschiedenen Orten den Farbton eines organischen Farbstoffes mit der *Ostwald*schen Bezeichnung einigermaßen charakterisiert habe. An den Stellen, wo dies geschehen ist, habe ich aber immer nur die „Vollfarbe“ gemeint, ohne die Gehalte an Grau und Weiß in Berücksichtigung zu ziehen. Hier soll aber darauf hingewiesen werden, daß bis heute der Chemiker mit der *Ostwald*schen Methode noch nicht praktisch arbeitet, sondern die *Formánek*sche Methode benützt. Immerhin ist zu bemerken, daß die *Ostwald*schen Benennungen durchaus praktisch sind, und die Bestimmungen nach seiner Methode mit dem Polarisationsmischer (Pomi) lassen sich auch von Anfängern in wenigen Minuten sicher durchführen. Die *Ostwald*sche Methode wendet sich meines Erachtens mehr an die Koloristen und Künstler, die sich aber bis heute noch etwas skeptisch und zum Teil ablehnend verhalten.

Interessenten sei vor allem die reizende „*Farbenfibel*“ *Ostwalds* empfohlen. Man kann sich aus dem dort angegebenen Farbenkreise leicht ein Bild von der Farbennummer eines einigermaßen reinen Farbstoffes machen.

So hat z. B.

Auramin	ungefähr	die	Nummer	02,	6,5	und	20
Säureorange A	„	„	„	18,	0,2	„	17
Eosin gelblich	„	„	„	25,	1,4	„	20
Alizarinrot	„	„	„	25,	—	„	—
Rhodamin B	„	„	„	38,	0,4	„	47
Säureviolett 5 B	„	„	„	48,	1,4	„	86
Wollechtblau RL	„	„	„	50,	—	„	—
Indigo	„	„	„	51,	—	„	—
Indanthrenblau	„	„	„	53,	0,5	„	70
Erioglaucin A	„	„	„	59,	2,2	„	73
Xylenblau V	„	„	„	61,	2,5	„	74
Naphthalingrün V	„	„	„	84,	2,5	„	82

Nach *Ristenpart*: Organische Farbstoffe, z. T. eigene Bestimmungen. Die erste Zahl ist die Kennzahl des Farbenkreises, die zweite der Weißgehalt, die dritte Zahl der Schwarzgehalt. Die Färbungen sind meist 1%ig auf Wollflanell.

Die Farbtöne von 80—100 sind nach meinem Empfinden immer Mischungen von reinem Gelb und reinem Blau bis Grün.

Weiter auf diese interessante Sache einzugehen verbietet der Umfang dieses Buches. Eine bedeutende Kritik und Ergänzung der *Ostwald*schen Theorien findet man u. a. bei *Karl Miescher*: Beiträge zur Farbenlehre. Zeitschr. f. Sinnesphysiol. **57**, S. 46—126. 1925. Leipzig: Joh. Ambr. Barth. *Ostwalds* Veröffentlichungen sind z. T. bei S. Hirzel in Leipzig erschienen.

Spektroskopische Methoden zur Untersuchung von organischen Farbstoffen.

A. Die Bestimmung von Farbstoffen nach der spektroskopischen Methode von J. Formánek.

Literatur: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege von *Jaroslav Formánek* und *Eugen Grandmougin*. Berlin: Julius Springer 1908/26.

Die Methode der spektroskopischen Bestimmung von Farbstoffen ist seit langem bekannt, aber erst *J. Formánek* hat dieses Hilfsmittel in die Praxis eingeführt und systematisch ausgebaut. *H. W. Vogel* hat schon 1889 in seinem Werke „Praktische Spek-

tralanalyse irdischer Stoffe" die Absorptionsbanden vieler künstlicher Farbstoffe untersucht und beschrieben und auch *Bernthsen* gab drei Jahre früher, Annalen **230** (1885), auf Seite 211 und Tafel II die Absorptionsbanden des Methylenblau ziemlich genau an. Neu an der *Formánek*schen Arbeit ist daher nicht die Methode, sondern die bis dahin nicht erreichte Genauigkeit, welche damit diese Betrachtungsweise erst zur eigentlichen Arbeitsmethode erhob. Diese Art der Analyse konnte sich aber erst dann in der Technik einbürgern, als bedeutende Instrumentenbauer die etwas primitiven Spektroskope, welche *Formánek* zuerst verwenden mußte, weitgehend verbessert hatten. Die Hauptschwierigkeit lag in der sichern Beurteilung der Absorptionsmaxima, welche, durch die unbequeme und für das Auge anstrengende Ablesung am eingeteilten Spektrum, große Übung und Ausdauer verlangte. Durch die Konstruktion des verschiebbaren Spektrums mit feststehender Skala und Außenablesung an einer einfachen Trommel, ist es möglich in wenigen Stunden auch recht komplizierte Spektren von individuellen Fehlern fast unabhängig zu bestimmen. Gute Apparate bauen *Carl Zeiss* in Jena, Dr. *Hilger* in London, *Leitz* in Wetzlar u. a. m. Der Preis des ganzen Apparates ist ziemlich hoch, d. h. mit „Gitter", Trommelablesung und Doppelspalte zum Vergleiche zweier Farbstoffe zur gleichen Zeit, je nach Konstruktion 2400—4200 Fr. Die Beleuchtung erfolgt am besten mit einer geradefadigen Wolframglühfadenampe, oder auch mit einer Wolframglühlampenbogenlampe, System *Phillips*. Die Abbildung mit Beschreibung erklärt den Apparat genügend.

Formánek hat gefunden, daß es 13 deutlich verschiedene Arten von Absorptionsbanden gibt, die einen Schluß auf die Konstitution des Farbstoffes erlauben. Die Art der Darstellung ist, das muß zugegeben werden, recht individuell, aber es zeigt sich, daß auch ganz verschiedene Beobachter diese schematischen Zeichnungen auffällig gleichartig ausführen. Die untenstehenden Zeichnungen geben die 13 Formen der Banden wieder, wie sie *Formánek* zuerst in der Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, I. Jahrgang (1902), Heft 11 und 12ff. veröffentlicht hat.

Wörtlich zitiert nach *J. Formánek* (loc. cit.).

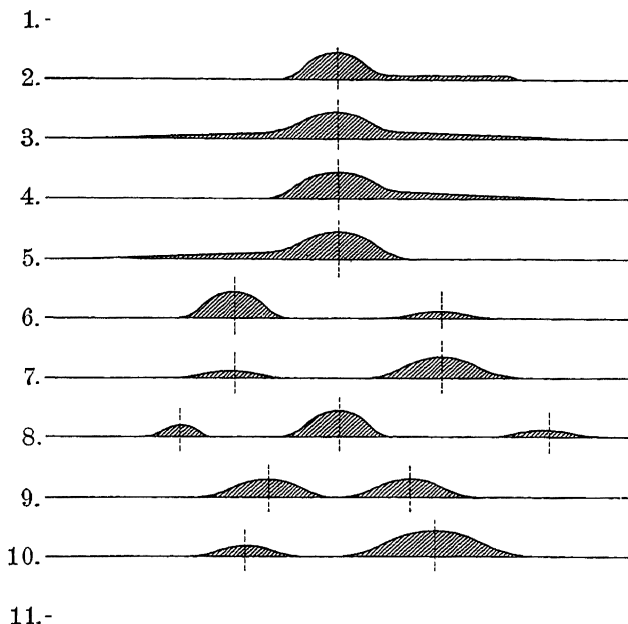
Im allgemeinen liefern die Farbstofflösungen folgende Formen der Absorptionsspektra (siehe Abb. 7):

1. Einen symmetrischen Streifen, wie z. B. Anilinblau 2 B (A) in Wasser.
2. Einen symmetrischen Streifen mit einem schwachen gleichmäßigen Schatten rechts, wie z. B. Brillantgrün in Wasser.
3. Einen Streifen mit einem schwachen allmählich verzogenen Schatten rechts und links, wie z. B. Azofuchsin (By.) in Wasser.
4. Einen Streifen allmählich nach rechts verzogen, wie z. B. Reinblau (t. M.) in Wasser.
5. Einen Streifen allmählich nach links verzogen, wie z. B. Naphthindon BB (C) in Wasser.
6. Einen starken Streifen (Hauptstreifen) und einen schwachen Streifen (Nebenstreifen) rechts, wie z. B. Rhodamin in Wasser.
7. Einen starken Streifen (Hauptstreifen) und einen schwachen Streifen (Nebenstreifen) links, wie z. B. Neumethylenblau N (C) in Wasser; der starke Streifen kann entweder symmetrisch oder unsymmetrisch sein, wie z. B. bei Diamantgrün SS (By.) in Wasser.
8. Zwei schwache Streifen zu beiden Seiten eines starken Streifens, wie z. B. Neublau R (By.) in Wasser.
9. Zwei nahe aneinander liegende gleiche Streifen (Doppelstreifen), wie z. B. Chromotrop 2 R (M) in Wasser.
10. Zwei nahe aneinanderliegende wellenartige Streifen, wie z. B. Azoeosin (By.) in Wasser.
11. Neben einem starken Streifen (Hauptstreifen) zwei schwächere Streifen (Nebenstreifen) rechts, wie z. B. Alizaringrün S (M) in Wasser.

12. Neben einem starken Streifen zwei schwächere Streifen links, wie z. B. Janusblau G (M) in Wasser[1]).

13. Eine einseitige Absorption rechts oder links im Spektrum, wie z. B. Naphtholgelb (M) in Wasser, oder zu beiden Seiten des Spektrums, wie z. B. Naphtholgrün B (C) in Wasser.

Abb. 7.

Kommt im Spektrum eine andere Anordnung der Absorptionsstreifen einer farbigen Lösung vor, als eben angegeben, z. B. nacheinander ein starker, ein schwacher, wieder ein starker und ein schwacher Streifen, so ist auf ein Gemisch zweier oder mehrerer Farbstoffe zu schließen. Eine Ausnahme machen nur einige wenige Alizarin- und Anthracenfarbstoffe, wie z. B. Anthracenblau WR (B) in Äthylalkohol, Anthracenblau SWX (B) in Äthylalkohol und Alizarindunkelgrün W Teig (B) in Äthyl- und Amylalkohol. Die Absorptionsspektra dieser Farbstoffe sind kompliziert, höchst charakteristisch und deuten auf ein Gemisch.

Aber auch nicht alle Farbstoffe, deren Lösungen die Form der in Abb. 7, Nr. 8 und 11 oder 13 abgebildeten Absorptionsspektra aufweisen, müssen einheitliche Farbstoffe sein.

Es kann der von dem Hauptstreifen links befindliche Absorptionsstreifen einem anderen Farbstoffe als die zwei übrigen Absorptionsstreifen angehören, wie es z. B. bei Marineblau BN oder RN (B) oder Viktoriamarineblau B (By.) der Fall ist.

Allgemeine Bemerkung zu der analytischen Methode von *Formánek*.

Es darf nicht übersehen werden, daß bei sehr vielen Farbstoffen gleicher Konstitution die beobachteten Absorptionsbanden nicht unbedingt identisch sein müssen. Viele Gründe können eine kleine Verschiebung verursachen. Erstens kommt es sehr häufig vor, daß bei sauren Farbstoffen durch ganz minimal stärkere Sulfuration das Absorptionsmaximum ein wenig nach Blau verschoben wird, bei sonst genauer Übereinstimmung der charakteristischen Lage der Banden. Ferner können Verunreinigungen das Band etwas unscharf machen und das beobachtete Maximum verschieben. Der erste Fall tritt besonders bei Triphenylmethanfarbstoffen häufig ein, so daß Produkte, die in der gleichen Fabrik nach genau gleichen Verfahren hergestellt werden, geringe Abweichungen

[1]) Fehlt in der Abb. 7.

im Spektroskop erkennen lassen. Der zweite Fall ist häufig bei komplizierteren Azofarbstoffen, wie z. B. Benzolichtblau 4 GL[1]), bei welchem das Band bei 607 nur dann deutlich erscheint, wenn gar keine Nebenprodukte vorhanden sind. Unentbehrlich ist die spektroskopische Methode vor allem im Betriebe bei Anthrachinonderivaten, die oft bei Zugabe von Borsäure zu der Lösung in 96 $^0/_0$ iger (nicht 93 $^0/_0$ iger!) Schwefelsäure untrügliche Farbenreaktionen geben, die eine Identifizierung augenblicklich ermöglichen. Siehe z. B. die Angaben bei Saphirol, 1.4-Amido-Oxy-anthrachinon und bei den Oxyanthrachinonen im allgemeinen. Es sei auch darauf hingewiesen, daß durch die Einführung einer Methylgruppe sich oft das Band um 8—10 $\mu\mu$ verschiebt (z. B. Wollechtblau BL (By.) und Indocyanin B (Ciba)).

Es zeigt sich, daß mit einem modernen Gitter-Spektroskop, System *Zeiss-Formánek* auch Anfänger nach einiger Übung recht genaue spektroskopische Bestimmungen aufnehmen können. Man darf sich, wie oben erwähnt, nicht durch kleine Abweichungen erschrecken lassen, weil alle Beobachter das subjektive Maximum ein wenig verschieden empfinden.

Kurze Anleitung zur Handhabung des großen Gitterspektroskops von Zeiss.

Von Dr. *Erich Wanner* (Geigy-Basel).

Als Literatur ist hauptsächlich *J. Formánek*: „Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege" anzugeben, welchem folgende Ausführungen zum größten Teil entnommen und zweckentsprechend zusammengestellt wurden.

Das in den Abbildungen 8 und 9 dargestellte Instrument besteht im wesentlichen aus einem Dreifuß, auf welchem der Oberteil des Apparates mit Kollimator *C* und Fernrohr *T* montiert und durch Schraube *D* fixiert wird. Auf dem schrägen Arm *X* ruht festgelagert der Kollimator *C*. Der um *A* drehbare Arm *Y* trägt das bewegliche Fernrohr *T*. Arm *Z*, festgelagert, nimmt die Mikrometereinrichtung *G* auf. Der Kollimator *C* besitzt an seinem äußern Ende den symmetrischen Spaltkopf *Sp*, der mit einer Mikrometertrommel *M*, einer Spaltblende *SpB* und einem Vergleichsprisma versehen ist, welch letzteres durch Hineinstoßen oder Herausziehen des Knopfes *VP* ein- oder ausgeschaltet werden kann. Eingeschaltet, wird die untere Hälfte des Gesichtsfeldes beim Beobachten durch eine zweite Lichtquelle beleuchtet, die senkrecht zur Kollimatorachse aufgestellt ist und die kleine rechteckige Öffnung *BO* (der Spaltblende *SpB* gegenüber) bestrahlt. Durch diese Einrichtung ist man in der Lage, zwei Lösungen spektroskopisch miteinander vergleichen zu können. An der Mikrometertrommel *M* ist die Spaltöffnung in 0,01 mm ablesbar. Durch die Ferneinstellung *H*, welche in *E* montiert ist, kann die Spaltöffnung während des Beobachtens bequem variiert werden[2]).

Der symmetrische Präzisionsspalt ist der empfindlichste und auch wichtigste Teil des ganzen Apparates. Von seiner Qualität, seinem tadellosen Schliff hängt die Schärfe der Absorptionsstreifen ab und somit auch der Wert des ganzen Instrumentes. Die Spaltbacken sind deshalb durch eine abnehmbare Kappe mit Glasfenster gegen Beschädigungen und Staub nach Möglichkeit geschützt. Der Spalt muß sehr sorgfältig behandelt werden, durch unvorsichtiges Schließen können die Spaltschneiden schwer beschädigt werden.

---

[1]) Benzolichtblau 4 GL ist ein Farbstoff vom Typus des Benzolichtblau F.F.B. (S. 160).

[2]) Neuerdings wird das Instrument mit einem Doppelspalt versehen, um bei vergleichenden Untersuchungen jedes Spektrum für sich einstellen zu können.

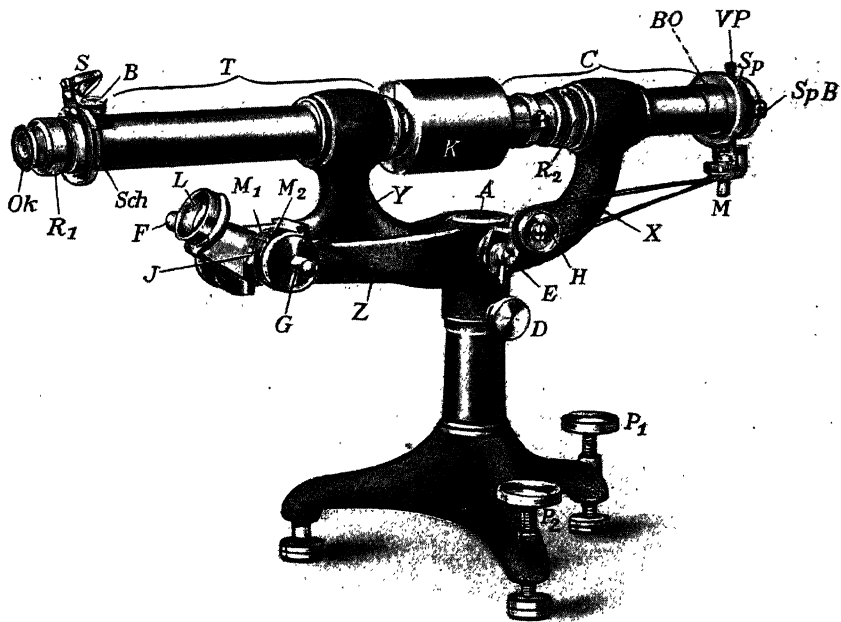



Abb. 8.

Zur Scharfeinstellung des Spektrums auf das Fadenkreuz des Fernrohres dient der geränderte Ring R_2.

Auf dem Objektivende des Kollimators ist der Gitterträger mit dem durchsichtigen Gitter K befestigt. Eine Metallhülse schützt das Ganze vor Staub und Beschädigungen. Das Steck-Okular Ok ist abnehmbar und kann durch den Ring R_1 auf das Fadenkreuz eingestellt werden. Zwei Schieber Sch dienen dazu, das Gesichtsfeld von rechts nach links einzuengen, um die eventuell störende Nachbarschaft heller Spektralgebiete abzublenden.

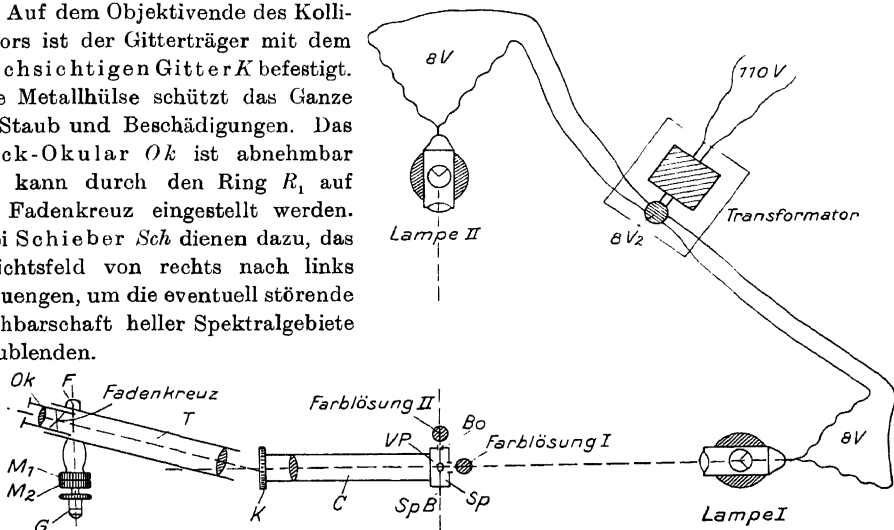



Abb. 9. Schematische Darstellung der Aufstellung des Gitterspektroskopes.

Das Fadenkreuz im Fernrohr kann für besondere Zwecke beleuchtet werden. Diese Einrichtung erzeugt mitten im Gesichtsfeld des Okulars einen horizontalen, schmalen weißen Streifen, der das Spektrum quer durchzieht, auf dem der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit Leichtigkeit zu erkennen ist. Zu diesem Zwecke dienen gemeinsam

der Spiegel S und der kleine Rohrstutzen B. Durch Drehen des Spiegels wird das von einer Lampe kommende Licht nach unten geworfen und durch die im Fernrohr eingelagerte Vorrichtung der oben erwähnte helle Streifen erzeugt. Es ist am zweckmäßigsten, wenn der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit der untern Begrenzungslinie des Streifens zusammenfällt. Der Nutzen dieser Einrichtung ist ein doppelter. Erstens kann man den Schnittpunkt des Fadenkreuzes auch erkennen, wenn dieses auf die Mitte einer absolut dunklen Adsorptionsbande eingestellt ist. Zweitens ist in einem Emissionssprektrum eine schmale helle Linie auf absolut dunklem Grunde genau auf den Schnittpunkt des Fadenkreuzes zu bringen.

Die Mikrometereinrichtung zur Ablesung der Wellenlänge besteht aus der Wellenlängenschraube G mit den beiden Trommeln M_1 und M_2 und dem Federgehäuse F. Die Mikrometerschraube ist so konstruiert, daß sie den Sinus des Winkels mißt, um den sie das Beobachtungsfernrohr T aus der Anfangslage herausdreht, und ist so beziffert, daß sie unmittelbar die Wellenlänge anzeigt. Auf der direkt über den Trommelskalen befestigten Lupe ist ein Index J angebracht (wagrechter Strich im Glas), an welchem abgelesen wird. Man liest zuerst auf der Trommel M_1 (links) die ersten zwei Ziffern, z. B. 53, und auf der Trommel $M2$ (rechts) die letzten zwei Ziffern 68 der vierstellig geschriebenen Wellenlänge 5368 ab. Dabei bedeutet ein Intervall der Trommeleinteilung M_2 eine Ångström-Einheit oder $^1/_{10}$ $\mu\mu$, also $\lambda = 5368$ Å.-E. oder 536,8 $\mu\mu$.

Zur Beleuchtung des Spektroskops eignet sich am besten die Wolframfadenlampe (Nitrabirne 8 V $\sim$ 50 K.), welche zur Vermeidung falschen Lichtes in einen Tubus eingeschlossen ist, auf Reiterstift mit hoher Säule montiert. Durch einen eingebauten Kondensor wird das Licht der Lampe gesammelt und auf den Spalt des Spektroskops so geworfen, daß beide Spaltschneiden gleichmäßig belichtet sind[1]).

Lampe I wird in der Verlängerung der Achse des Instruments in einer Entfernung vom Spalt so gestellt, daß das Bild der glühenden Spirale der Birne mit dem Spalt des Spektroskops genau zusammenfällt. Durch eine solche Konzentration des Lichtes erzielt man eine sehr intensive Beleuchtung des Apparates. Lampe II wird senkrecht zur Achse des Spektroskops aufgestellt (siehe Zeichnung), ebenfalls so, daß das Bild des Glühfadens durch die Beleuchtungsöffnung BO via Vergleichsprisma auf den Spalt fällt. Um Spektralapparat und Lampen leichter richtig aufeinander einzustellen, ist es vorteilhaft, das Instrument zuerst senkrecht bzw. wagrecht zu stellen, was durch die Fußschrauben P_1 und P_2 ermöglicht wird. Dann werden die brennenden Lampen in die richtige Höhe, Richtung und Entfernung gebracht und mit und ohne eingeschaltetem Vergleichsprisma und schwachgeöffnetem Spalt (ca. 0,05 mm) die Spektra beobachtet. Diese müssen genügend hell und rein erscheinen und dürfen durch keine dunklen Querlinien oder durch Streifung gestört werden. Erstere rühren vom etwas verstaubten Spalte her.

Die stark störende Streifung wird dadurch verursacht, daß die Achsen der Lichtquellen nicht ganz mit den optischen Achsen des Instrumentes zusammenfallen. Es genügt manchmal nur eine geringe Verschiebung der betreffenden Lampe, um diesem Übel abzuhelfen. Oft kann man sich auch damit behelfen, daß man durch Drehen der Fußschrauben P_1 und P_2 die Lage des Apparates um ein geringes ändert.

Bei der qualitativen spektroskopischen Untersuchung der Farbstoffe verwendet man gewöhnliche Reagensgläser oder planparallele Küvetten von 1—2 cm Dicke, und nur zur Untersuchung sehr stark verdünnter Lösungen breitere Eprouvetten. Die Reagensgläser mit den Farblösungen klemmt man am besten in ein nicht zu schweres Laboratoriumsstativ, dessen Grundplatte mit Tuch oder Filz beklebt ist, damit man es auf dem Tische während der Beobachtung leicht um kleine Beträge hin- und herschieben kann. Planparellele Küvetten werden aufgestellt. Die Eprouvetten mit den Lösungen bringt man dicht vor den beleuchteten Spalt des Spektroskops, so daß die Lichtstrahlen erstere diametral passieren. Werden gewöhnliche Reagensgläser zu den Untersuchungen

[1]) Man verwendet neuerdings auch Glühstrompunktlichtlampen (60 Volt 1,3 Amp.).

verwendet, so sind solche aus dünnem, gleichmäßigem und farblosem Glase von möglichst gleichem Durchmesser (ca. 10—20 mm) vorzuziehen. Ferner sind bei Gebrauch von solchen Gläsern die Lichtquellen in etwas größerer Entfernung vom Spalte aufzustellen, weil die mit Flüssigkeit gefüllten Gläser infolge ihres linsenartigen Querschnittes als Kondensor wirken.

Die Stellung der Skala am Spektralapparat gegenüber dem Spektrum muß vor jeder Untersuchung und überhaupt öfters kontrolliert werden. Die Skala kontrolliert man durch Messung der Flammenspektren von Salzen des Na (589,6 und 589,0), Li (670,8), Sr (460,7) usw. und vergleicht die Messungen mit den oben in Klammern angegebenen Wellenlängen. Man stellt zuerst das Okular *Ok* des Fernrohres *T* scharf auf das beleuchtete Fadenkreuz (durch Drehen von R_1), dann beleuchtet man den fast geschlossenen Spalt des Spektralapparates mit der Na-Flamme und stellt mit Schraube R_2 sorgfältig auf die Na-Linien ein, bis diese scharf erscheinen. Dann ermittelt man die Wellen länge durch Einstellen des Fadenkreuzes auf eine der beiden Linien. Die Einstellung wird erleichtert durch Benützung des Absorptions-Spektrums, indem die Na-Flamme vor den von der Beleuchtungslampe bestrahlten Spalt gebracht wird. Die Na-Linien erscheinen dann auf hellem Grunde als sehr scharfe schwarze Linien, welche die unangenehme Eigenschaft der Überstrahlung nicht zeigen. Eine eventuell sich ergebende kleine Differenz wird notiert und die diesbezügliche Korrektur bei den Untersuchungen eingeführt [1]).

Während der Arbeit darf weder das Okular noch das auf die Na-Linie scharf eingestellte Fernrohr beliebig verschoben werden (R_1 und R_2), da sonst das Spektrum und infolgedessen auch die Absorptionsstreifen an Schärfe verlieren würden. Im Falle einer unwillkürlichen Verschiebung muß von neuem auf die Na-Linie eingestellt werden.

Zur Untersuchung von Farbstoffen muß das Instrument unbedingt mit einem symmetrischen Spalt versehen sein, da man nicht selten genötigt ist, mit verschieden breitem Spalte zu arbeiten. Bei der Beobachtung der Absorptionsspektra im äußersten Rot oder Violett ist man nämlich oft gezwungen, den Spalt etwas weiter zu öffnen, um die Absorptionsstreifen im Rot und Violett deutlicher sehen zu können. Lösungen, welche auch bei starker Verdünnung ziemlich dunkel bleiben, muß man ebenfalls bei etwas mehr geöffnetem Spalte untersuchen. Abgesehen davon ist es bequemer, den Spalt mehr oder weniger zu öffnen, als die Lösung zu verdünnen, wenn man den gewünschten Verdünnungsgrad nicht gerade getroffen hat. Man beobachte jedoch alle Absorptionsspektra möglichst bei einer und derselben Spaltbreite, und zwar bei möglichst schmalem Spalte, um die Spektra genügend scharf zu erhalten.

Um die schwächsten Streifen im Spektrum wahrnehmen zu können, schwächt man die Intensität des Lichtes durch möglichstes Schließen des Spaltes ab, wodurch schwache Streifen meistens deutlicher auftreten. Ferner werden schwache Streifen sichtbarer, wenn während des Beobachtens das Fernrohr hin und her bewegt wird. Der bewegte Streifen ist wahrnehmbarer als der ruhende. Zu diesem Zwecke ist das Instrument so eingerichtet, daß das Fernrohr *F* (welches mit Daumen und Zeigefinger der linken Hand am Ring R_1 gehalten wird, während mit der rechten Hand die Mikrometerschraube gedreht wird) mit dem Arm *Y* um die Achse *A* nach links bewegt werden kann. Eine Feder (im Federgehäuse *F*) treibt die ganze Fernrohreinrichtung von selbst wieder in ihre Ruhelage auf der auf dem festgelagerten Arm *Z* eingebauten Mikrometerschraube zurück. Durch dieses vorsichtige Hin- und Herbewegen wird das ganze Spektrum im Gesichtsfeld von rechts nach links und umgekehrt verschoben. In der Ruhelage des

[1]) Man vergesse nicht die Spaltvorrichtung von Zeit zu Zeit auf ihre Leistung zu prüfen. Zu diesem Zwecke beleuchtet man den Spektralapparat mit Na-Licht, stellt das Fadenkreuz des Fernrohrokulares genau auf die Mitte der beiden Na-Linien ein und nun öffnet man langsam den Spalt. Die Na-Linien müssen sich vom Kreuzpunkt der beiden Fäden gleichmäßig nach beiden Seiten erweitern und beim Schließen des Spaltes wieder gleichmäßig verengen.

Fernrohres gibt die Mikrometerschraube die vom Fadenkreuz bestrichene Wellenlänge des Spektrums an. In manchen Fällen hilft aber dieses Verfahren nicht und man bedient sich daher mit Vorteil dünner Platten aus ganz schwach gefärbtem Rauchglase, welche man in einer Hülse, die über das Okular geschoben wird, vorschalten kann. Bei der Einschaltung dieser Platten wird das ganze Spektrum gedämpft und die sonst kaum sichtbaren Streifen treten deutlicher hervor.

Die Lage der Absorptionsstreifen wird auf folgende Weise bestimmt: Die Farbstofflösung wird mit dem betreffenden Lösungsmittel soweit verdünnt, daß der im Spektrum auftretende Absorptionsstreifen, dessen Lage man messen will, möglichst schmal, dabei aber genügend sichtbar ist. Man verdünnt so stark, damit intensiv auftretende Streifen in ihrer richtigen Lage gesehen werden können. Die Verdünnung ist richtig, wenn der Absorptionsstreifen an der genügenden Schärfe zu verlieren und zu verblassen anfängt. Sind mehrere Streifen im Spektrum vorhanden, so wird zuerst der schwächste Streifen gemessen, dann wird die Lösung entsprechend weiter verdünnt, der zweite stärkere Streifen gemessen, und schließlich bestimmt man nach weiterer passender Verdünnung der Lösung die Lage des stärksten Streifens (Hauptstreifen).

Die Lage der Absorptionsstreifen wird dadurch bestimmt, daß man mittels der Mikrometerschraube das Fadenkreuz des Fernrohres auf die dunkelste Stelle des Absorptionsstreifens einstellt und dann auf der Skala der Mikrometertrommel abliest. Man macht mehrere Einstellungen, sowohl von der roten als auch von der violetten Seite her, und nimmt schließlich das Mittel aus allen Beobachtungen.

Die Endpunkte der Absorption und die Lage der Minima sollen jeweils auch mitbestimmt werden, um nachher beim Aufzeichnen des Diagramms ein möglichst exaktes Bild vom Abfall der Intensität geben zu können. Die Differenzen der Ablesungen der Dunkelheitsmaxima werden meistens als Fehlergrenze angegeben. Diese beträgt je nach der Schärfe der Streifen bis $\pm 3\,\mu\mu$. Ja es können, namentlich bei Azofarben, verschwommene Absorptionen auftreten, bei welchen man sich mit der Erzielung einer Genauigkeit von $\pm 5\,\mu\mu$ begnügen muß. Die Resultate der Spektralbeobachtungen werden in eine vorgezeichnete Wellenlängenskala eingezeichnet. Die Absorptionsstreifen werden durch höhere oder niedere Kurven, welche die Form und Intensität der Streifen andeuten, dargestellt.

Bei der Untersuchung der Spektra muß man unterscheiden, ob man Absorptionsspektra bloß beobachten oder ihre Lage messen will. Bei der bloßen Beobachtung muß das Spektrum bei verschiedener Konzentration in gleicher Schichtdicke (oder auch bei gleicher Konzentration in verschiedener Schichtdicke) beobachtet werden, weil dadurch Farbstoffe verschiedener chemischer Klassen nachgewiesen oder unterschieden werden können. Bei der Messung der Lage der Absorptionsstreifen muß man die Lösung bis zur „Grenzverdünnung" verdünnen, da nur bei dieser Konzentration die Lage der Streifen bei sämtlichen Farbstoffen konstant bleibt. Diese Grenzverdünnung, welche für jeden Farbstoff je nach seinem größern oder geringern Absorptionsvermögen verschieden ist, muß bei der qualitativen Untersuchung der Farbstoffe (wofür dieser Spektralapparat speziell gebaut ist) nicht genau eingehalten werden, wird aber leicht durch eine kurze Übung gefunden.

Die Lösungsmittel müssen rein und vollkommen klar, ferner Wasser und Alkohole neutral sein, da sich manche Farbstoffe schon mit Spuren von Säure oder Alkali verändern. Überhaupt muß bei der ganzen Arbeit die peinlichste Sauberkeit beobachtet werden. Auch die Farbstofflösungen müssen vollständig klar sein, trübe Lösungen stören die Beobachtung erheblich. Ebenso können kolloidale Lösungen ein völlig verändertes Absorptionsspektrum zeigen.

Als Beispiel aus der Praxis sei der Befund angeführt, welcher sich beim Vergleich einiger Handelsfarbstoffe ergab. Ich wähle dafür die scharf absorbierenden Patentblaumarken.

Rapport über die qualitativ-spektroskopische Untersuchung einiger blauer Triphenylmethanfarbstoffe.

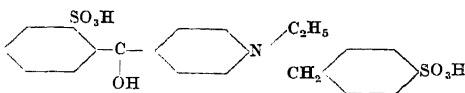
Von Dr. *Erich Wanner.*

A. Vergleichsfarbstoffe [1]).

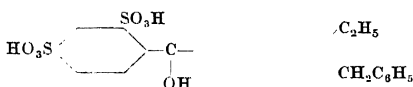
a) Erioglaucin A pur (G)

in H_2O	630—631
HCl	632—633 flacher
NaOH	631—632
Glycerin	637—638
Amylalkohol	630—629

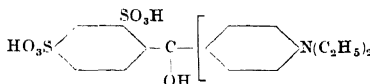
Die Konstitution

SO_3H —C— OH; N C_2H_5; CH_2 SO_3H

b) Erioglaucin X pur (G)

in H_2O	640—641
HCl	642—643 flacher
NaOH	643
Glycerin	646—647
Amylalkohol	631—632

HO_3S SO_3H —C— OH; C_2H_5; $CH_2C_6H_5$

c) Erioglaucin Supra (G)

in H_2O	643
HCl	grüngelb entfärbt
NaOH	644
Glycerin	647—648
Amylalkohol	632

HO_3S SO_3H —C— OH; $N(C_2H_5)_2$

Diese Absorptionsstreifen stimmen nicht genau mit jenen *Formáneks* überein, wurden aber auf einem neuen *Zeiss*-Gitterspektroskop wie beschrieben aufgenommen.

Charakteristisch ist für die Marken X und Supra, daß sie viel grünstichiger sind als Erioglaucin A. Erioglaucin X und Supra unterscheiden sich leicht voneinander durch das Verhalten in salzsaurer Lösung. Die Marke X wird grüner, verändert aber die Lage des Hauptstreifens nur wenig. (Die grünere Farbe wird durch violette Endabsorption bedingt.) Supra wird hellgrüngelb und zeigt nur noch violette Endabsorption, welche unmeßbar ist. Alle drei sind gegen Alkali nicht empfindlich.

B. Unbekannte Farbstoffe.

1. Bleu Carmin N surfin (C.N.) 41769.

H_2O	642—643	
HCl	grüngelb entfärbt	
NaOH	643—644	(= Erioglaucin Supra)
Glycerin	647—648	
Amylalkohol	631—632	

2. Bleu Brillant Acide N.V.S. (C.N.) 41761.

H_2O	643—642	
HCl	grüngelb entfärbt	
NaOH	643—644	(= Erioglaucin Supra)
Glycerin	648	
Amylalkohol	631—632	

3. Bleu Xylene V.S. (S.) 41765.

H_2O	643—644	
HCl	grüngelb entfärbt	
NaOH	645	(ähnlich Erioglaucin Supra)
Glycerin	647	
Amylalkohol	631—632	

Alle drei zeigen in Wasser, Glycerin und Amylalkohol sehr ähnliche Zahlen, wie Erioglaucin Supra Das Verhalten bei Zusatz von HCl oder NaOH entspricht exakt den Eigenschaften des Supra.

[1]) Die Zahlen bedeuten die Lage des Maximums des Absorptionsstreifens in Millimikron für die verschiedenen Lösungsmittel. HCl resp. NaOH bedeutet den Zusatz von 5 Tropfen doppelt normaler HCl resp. NaOH zu je 10 ccm der wässerigen Lösung der Farbstoffe. Konzentration der Farbstofflösungen ca. 1:50000.

4. Bleu Brillant Acide N.A.S. (C.N.) 41762.

H_2O	641—642	
HCl	643 flacher	
NaOH	643	(= Erioglaucin X)
Glycerin	647—648	
Amylalkohol	631—632	

5. Bleu Kiton (Ciba) 41764.

H_2O	643—642	
HCl	643—644 flacher	
NaOH	644	(= Erioglaucin X?)
Glycerin	646—647	
Amylalkohol	632	

Besonders die Werte für HCl zeigen, daß diese zwei Farbstoffe dem Erioglaucin X entsprechen.

6. Bleu Carmin A.E. (M.).

H_2O	633—634	
HCl	634 flacher	
NaOH	635	(Steht dem Erioglaucin A nahe)
Glycerin	640—639	
Amylalkohol	631—632	

7. Bleu Carmin V. (M.) 39725.

H_2O	642
HCl	grüngelb entfärbt
NaOH	**634—635**
Glycerin	646
Amylalkohol	632

8. Bleu Acide Brillant 2 F 60 % (By.).

H_2O	643
HCl	grüngelb entfärbt
NaOH	**634—635**
Glycerin	647—646
Amylalkohol	631—632

Diese beiden Farbstoffe sind alkaliempfindlich und entsprechen daher keinem der drei Erioglaucine. Beide sind in Glycerin und Amylalkohol leicht löslich und wahrscheinlich identisch. Beide gehören nach ihrer Empfindlichkeit zu den Patentblau (vgl. *Formánek*).

9. Bleu Carmin Acide V. (S.M.C.).

H_2O	641	
HCl	grüngelb entfärbt	
NaOH	**631—632**	(wahrscheinlich gleich Patentblau V.)
Glycerin	640—639	
Amylalkohol	631	

Es ist auch zu bemerken, daß eine etwas stärkere oder schwächere Sulfurationsstufe eine deutliche Verschiebung der Streifen bewirken kann, ohne deswegen den Charakter des Farbstoffes wesentlich zu verändern (z. B. Kiton Blau der *Ciba*).

Ermittlung des roten Farbstoffes an Zündhölzern.

Von Dr. *Erich Wanner.*

Die Lösungsversuche ergaben, daß der größte Teil des Farbstoffes mit 5 %igem Alkohol und Erwärmen abgezogen werden kann. Die filtrierte Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der Farbstoff in Wasser, Alkohol (96 %ig) und Amylalkohol aufgenommen und untersucht.

Die Absorptionsspektra zeigen einen scharfen schmalen Streifen. In konz. Lösung wird nach dem blauen Teil hin noch ein schwacher Nebenstreifen sichtbar. Die Spektra in den verschiedenen Lösungsmitteln stimmen mit denjenigen von Rhodamin B (By.) oder B extra (B.) überein, welches neben Rhodamin G (J.) nach *G. Schultz*, Farbstofftabellen, *J. Formánek*, Spektroskop. Nachweis org. Farbstoffe, und eigenen vergleichenden spektroskop. Untersuchungen mit ähnlichen Farbstoffen einzig in Frage kommt. Rhodamin G (J.) fällt hier außer Betracht, da es aus Rhodamin B hergestellt wird.

Der rote Farbstoff an Zündhölzern ist identisch mit Rhodamin B (By.). (*Schultz* Nr. 573, *Formánek* II, S. 268.)

Spektroskopischer Befund.

	Farbstoffe	in Wasser		in Äthylalkohol 96 %ig	in Amylalkohol	
			+ HCl			+ HCl
1.	Roter Farbstoff an Streichhölzern	violettrot, gelborange fluoresz. 557,8 ± 0,7 Nbstr. 517,3 ± 0,8	561,2 ± 0,7 u. Nebenstreifen	549,5 ± 0,6 u. Nebenstreifen	545,7 ± 1,0 u. Nebenstreifen	558,8 ± 0,7 u. Nebenstreifen
2.	Rhodamin B extra (B)	violettrot, gelborange fluoresz. 557,7 ± 0,7 Nbstr. 517,0 ± 0,3	561,3 ± 0,4 u. Nebenstreifen	549,4 ± 0,8 u. Nebenstreifen	546,1 ± 0,3 u. Nebenstreifen	558,5 ± 0,4 u. Nebenstreifen
	nach *Formánek*	556,5 und 517,0	560,3 u. Nebenstreifen	547,3 u. Nebenstreifen	545,1 u. Nebenstreifen	558,5 u. Nebenstreifen
	nach *Schultz*	555,0 und 517,0				
3.	Rhodamin G (J.)	violettrot, gelborange fluoresz. 557,7 ± 0,4 Nbstr. 516,7 ± 0,7				
	nach *Formánek*	556,2 und 516,7				
	nach *Schultz*	554,1 und 516,8				

Beispiel der Erkennung eines Gemisches von zwei verschiedenen Farbstoffen.

Rapport aus der Praxis.

Es handelt sich um ein Marineblau, welches egalisiert und ätzbar ist. Wir wollen es Wollblau H heißen.

1. Man bläst eine kleine Probe auf nasses Filterpapier und sieht in diesem Falle, daß das Produkt aus einem Blaugrün und einem Violett besteht.

2. Man macht eine Lösung des Farbstoffes und untersucht im Spektroskop.

Befund: Es ist ein sehr schönes Band bei 636,0 bemerkbar.

Echtwollgrün B (Erioviridin B, Nachtgrün A usw. siehe *Schultz* 503). Neben den scharfen Banden des Triphenylmethanfarbstoffes bemerkt man unscharfe Banden bei 5860 und 5560. Es liegt also sicher kein Säureviolett der Triphenylmethanreihe vor.

Durch Lauge wird das Violett rein Blau und die Farbe des grünen Triphenylmethanfarbstoffes verschwindet nach einigen Minuten, ebenso das Band 6360 im Spektrum. Das Viktoriaviolett 4 BS, welches ungefähr die Nuance des fraglichen Farbstoffes hat, zeigt keinen Umschlag nach Blau mit Lauge, sondern nach Gelbrot, kommt also nicht in Frage, dagegen verhält sich in dieser Weise der Farbstoff Erioviolett RL (siehe *Gnehm-v. Muralt* Nr. 275) p-Nitranilinsulfosäure sauer gekuppelt mit γ-Säure. Dieser Farbstoff gibt genau wie das Viktoriaviolett kein gutes Absorptionsspektrum, dagegen ein sehr scharfes in konz. Schwefelsäure, nämlich bei 5004 Angströmeinheiten, so daß die Identität des Farbstoffes mit dem erwähnten Farbstoff fraglos ist. Günstig ist in diesem Falle, daß beim Lösen des Farbstoffes in konz. Schwefelsäure die Banden des Triphenylmethanfarbstoffes vollständig ausgelöscht werden.

Dieser Befund war insofern sehr überraschend, als sich weder das Echtwollgrün B noch das Erioviolett RL auf Wolle rein weiß ätzen lassen. Es liegt also scheinbar eine gegenseitige katalytische Beschleunigung der beiden Farbstoffe vor, wie sie z. B. bei den Rosindulinen (S. 315) erwähnt wurde. Um aber vollkommene Sicherheit zu haben, ob wirklich ein Farbstoff vorliege, welcher mit γ-Säure (sauer gekuppelt) hergestellt wurde, machte man das Reduktionsprodukt des gesamten Gemisches. Die 1-Amido-γ-Säure konnte leicht in das entsprechende Chinoxalin aus Phenanthrenchinon übergeführt werden, dessen sehr charakteristisches Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure (611,2) den ersten Befund sicherstellte. Siehe auch die Zusammenstellung über die Spaltprodukte, oder Reduktionsprodukte der Azofarbstoffe.

B. Spektrophotographische Methoden (Spektrographie).

Bestimmung der Absorptionskurve eines gelösten Stoffes nach Hartley-Baly-Henry.

Prinzip. Der zu untersuchende Stoff wird, wenn möglich, in einem optisch leeren Medium (Wasser, Hexan) so stark verdünnt (z. B. 0,001 n-Lösung), daß man durch diese Lösung hindurch ein Spektrum, welches durch einen elektrischen Funken erzeugt wird, photographieren kann. Als günstig hat sich besonders eine Funkenstrecke erwiesen,

welche mit Aluminium oder Cadmium-Eisen-Elektroden unter Wasser erzeugt wird. Man verwendet ein Quarzprisma, welches ultraviolettes Licht nicht absorbiert.

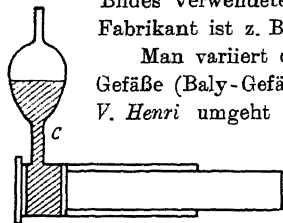
Die Metallelektroden erzeugen die bekannten *Frauenhofer*schen Linien, welche in ihrer Lage so genau bekannt sind, daß man die beginnende und verschwindende Absorption auf Bruchteile einer Ångström-Einheit genau bestimmen kann. Die zur Aufnahme des Bildes verwendete Platte ist gekrümmt, um die Parallachse auszugleichen. Fabrikant ist z. B. *Lumière* in Lyon.

Man variiert die Schichtdicke entweder durch Verwendung verschiedener Gefäße (Baly-Gefäß, Abb. 10) oder durch Anwendung keilförmiger Gefäße. *V. Henri* umgeht diese Schwierigkeit dadurch, daß er auf die gleiche Platte das gleiche Spektrum verschiedene Male untereinander photographiert und die Belichtungsdauer variiert[1]). Diese Methode ist gegenwärtig die einfachste, obschon auch sie große Übung erfordert, und die Berechnung einer einzelnen Absorptionskurve braucht wegen der zahlreichen Banden, die in den meisten Fällen beobachtet werden, oft viele Tage. Es werden meist ziemlich breite, deutliche, verdunkelte Stellen erkannt, dazwischen aber kleinere, schwächere Banden. Nach *V. Henri* werden die starken Banden durch die Schwingung der Atome, die schwächeren durch die Schwingung der Elektronen hervorgerufen.

Abb. 10. Baly-Gefäß zur Änderung der Schichtdicke.

Man versinnlicht die beobachteten Banden in der Weise, daß man die Lage der Bänder auf die Abszisse aufträgt, während man die Grenzen der Absorption bei verdünntesten Lösungen auf die Ordinate aufzeichnet. Nach dem Vorschlage von *Hartley*[2]) werden nicht die eigentlichen Wellenlängen, sondern die Logarithmen (sog. Schwingungszahlen) eingetragen, um die Kurven etwas zusammen zu drängen, was meines Erachtens viel dazu beigetragen hat, die Einführung dieser genialen Methode in die Praxis zu erschweren.

Die Abbildungen 1—4 auf Seite 42 zeigen die Form solcher Kurven. Weitere Angaben findet man in den Lehrbüchern über physikalische Chemie (*V. Henri*: Photochemie) und auch in dem kleinen Lehrbuche der organischen Farbstoffe von *Fritz Mayer*; Julius Springer, Berlin 1924. *J. Formánek* und *G. Knop*: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, II. Teil, III. Lieferung (Springer 1926).

Die Photographie des sichtbaren Spektrums. In der Photographie besitzen wir die genaueste Methode zur Lagebestimmung von Absorptionsstreifen, denn es ist leicht möglich, nacheinander ein Absorptionsbild eines Körpers aufzunehmen und darüber ein Emissionsspektrum eines bekannten Körpers zu photographieren, ohne die Platte zu verändern. Das Emissionsspektrum z. B. von glühendem Eisen, von dem jede Linie genau bekannt ist, dient dann zur Ausmessung, d. h. zur Bestimmung der Lage des Maximums und der Enden des Absorptionsbandes. Wenn der Mechanismus der Kamera so einwandfrei gearbeitet ist, daß sich die photographische Platte um die Breite des aufgenommenen Bildes verschieben läßt, ohne seitwärts zum Spalt verschoben zu werden, kann man die Absorptions- und Emissionsspektren auch abwechselnd unter- oder übereinander auf der Platte festhalten, und ist in der Lage, mit einem Emissionsbild eine ganze Serie auf der Platte fixierter Absorptionsbilder auszumessen. Von dieser Arbeitsweise wird auch bei der Bestimmung der Absorption im Ultraroten und Ultravioletten Gebrauch gemacht. Die gewöhnlichen Trockenplatten sind für Wellenlängen von 5000 bis 2200 so ziemlich gleichempfindlich. Langsam arbeitende Platten sind bei der Spektrophotographie vorzuziehen. Es sind aber im Handel Platten zu finden, die für jedes Wellenband gleiche Empfindlichkeit zeigen. Zur Photographie des sichtbaren Spektrums vom *Frauenhofer*schen C bis zum Ultraviolett bedient man sich mit Vorteil der orthochromatischen Platte. Bei der photographischen Aufnahme der Absorptionsbanden

[1]) Ber. 45, 2819. [2]) Soc. 47, 685 (1885).

begnügt man sich nun nicht mit der bloßen Bestimmung des Maximums, sondern man bestimmt auch den Anfang und das Ende der Absorptionsbänder bei den verschiedensten genau bekannten Konzentrationen und Schichtdicken von einer bestimmten Konzentration bis zur vollständigen Durchlässigkeit auf dem ganzen Gebiet. Man beginnt beispielsweise mit einer Lösung von einem Normalhundertstel und photographiert durch eine Schichtdicke von 30, 20, 15, 10, 5 und 4 mm, verdünnt eventuell nochmals auf das Zehnfache und photographiert wieder durch dieselben Schichtdicken. Zwischenhinein oder am Anfang und am Ende photographiert man irgendein bekanntes Emissionsbild, um den Maßstab für die Wellenlängen zu bekommen, Die Expositionszeiten müssen natürlich in allen Fällen die gleichen sein. Nach Entwicklung der Platte bestimmt man den Anfang und das Ende der Absorptionsbänder. Die Resultate werden in einem Koordinatensystem aufgetragen. Als Abszisse trägt man die Wellenlängen auf. Auf der Ordinate wird nun entweder das Volumen des Lösungsmittels pro Milligramm-Mol oder die äquivalente Schichtdicke der Lösung aufgetragen. Man verbindet nun die Endpunkte der Absorptionsbänder der verschiedenen Konzentrationsbilder und erhält eine Kurve wie nebenstehend abgebildet. Diese sehr elegante Methode stammt von *Hartley*. Aus dem Verlauf der Kurve ist schon in den verschiedensten Fällen bei organischen Verbindungen die Konstitution ermittelt worden.

Man kann nun die Konzentrationsänderung resp. die Änderung des Betrages an Materie auf verschiedene Weise angeben. In seinen ersten Mitteilungen hat *Hartley* die äquivalenten Volumina einer Lösung von fester Substanzmenge als Ordinate aufgetragen; in späteren Arbeiten dagegen die äquivalenten Dicken einer Lösung von gleichbleibender Konzentration. Im ersten Fall zeigt sich der Einfluß eines gegebenen relativen Wechsels in der Menge der Substanz deutlicher in den Kurven für geringe als für hohe Konzentration, im zweiten Fall gilt das Umgekehrte. Natürlich ist eine Methode vorzuziehen, bei der eine gegebene relative Änderung der Lösung oder Dicke immer durch dieselbe Verschiebung dargestellt wird. Man erreicht dies sofort, wenn man die Logarithmen der Konzentrationen oder relativen Dicken anstatt der Werte selbst aufträgt. Es ist heute üblich, beim Vergleich verschiedener Substanzen die Logarithmen aufzuzeichnen, beim Studium nur eines Körpers aber die tatsächlichen Konzentrationswerte einzutragen. (Siehe Abb. 11.)

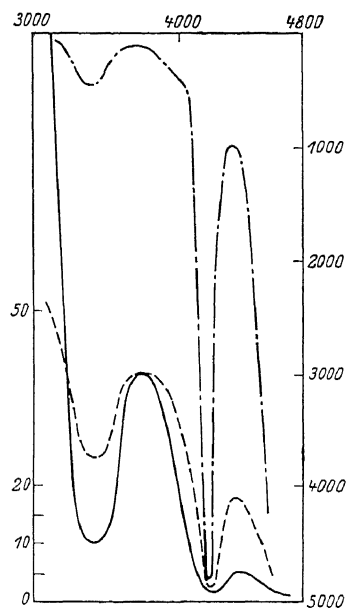



Abb. 11.
——— = äquiv. Volumina,
- - - - - = log. Kurve,
-·-·-·- = äquiv. Schichtdicken.

Neben der Lage des Maximums der Absorption ist der Verlauf der Absorptionskurve das Charakteristische für die Substanz. Bei der Beobachtung der Absorptionsbänder mit bloßem Auge kann man sehr gut unterscheiden, ob das Band überall gleich dunkel ist, oder ob ein allmählicher Übergang vom Hellen zum Dunkeln stattfindet. Wie schon erwähnt, hat *Formánek* versucht, diesem Verhalten durch die nach ihm benannten Kurven Ausdruck zu verleihen. Es ist nun mit Hilfe eines kleinen Grau-Keiles, den man vor die Okularlinse setzt, leicht möglich, solche *Formánek*sche Bilder zu erhalten. Es entsteht so ein Bild, wie wir es erhalten würden, wenn wir einige aufeinanderfolgende mittlere Konzentrationen spektrographieren und die Kurve aufzeichnen würden. Die Apparatur

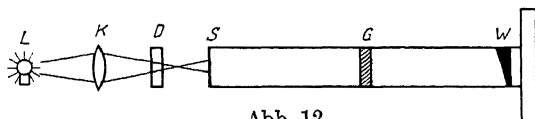



Abb. 12.

ist folgende: L ist die Lichtquelle, K eine Kondensatorlinse, D das Beobachtungsgefäß, S die Spaltöffnung, G das Gitter oder das Prisma und W der Keil aus neutralgrau gefärbtem Glas. Nebenstehend ist das photographische Bild, welches nach dieser Methode erhalten wird. (Abb. 12.)

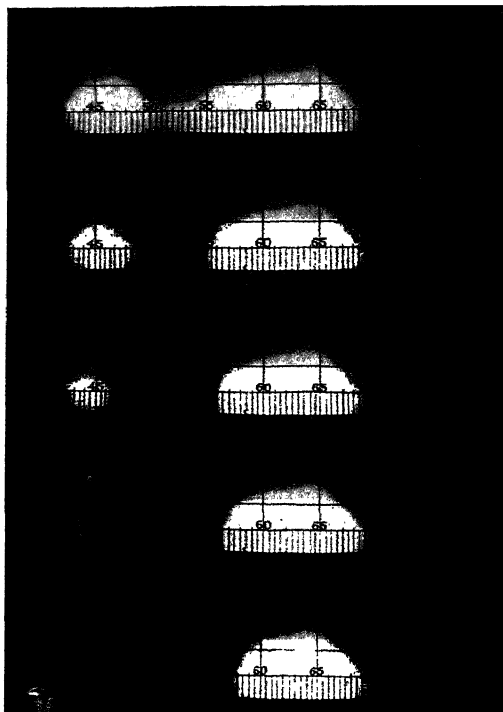



Abb. 13. Photographisches Absorptionsspektrum mit *Grau-Keil-Watson-Thorne-Baker*-Spektrograph[1]).

Monoazofarbstoff, Colour Index 31 (*Schultz*, Nr. 42), Amidonaphtholrot G (s. S. 122). Es wurden fünf verschiedene Aufnahmen gemacht, und zwar mit Konzentrationen von 1, 0,25, 0,125, 0,0625 und 0,0156 mg Farbstoff pro cm², Dauer der Belichtung 40 Sek. Platte: Imperial Panchromatische B, Entwickler Hydrochinon-Methol (?).

Die Abbildung 13 erklärt sich selbst. Diese Methode ist weniger vom Beobachter abhängig, dürfte dagegen zu viel Zeit in Anspruch nehmen und kaum sicherer als die ursprüngliche Methode von *Formánek* sein.

Die Absorption im Ultraviolett. Aus der großen Zahl organischer Verbindungen, welche spektroskopiert worden sind, hat sich ergeben, daß es zwei Arten von Absorptionsspektren gibt, nämlich eine, bei der die Absorption ganz allgemein ist, und eine andere, bei der ein oder mehrere getrennte Bänder auftreten. Zur ersten Klasse gehören im allgemeinen die Spektren aliphatischer Körper, die zweite enthält die Spektren der aromatischen Reihe. Natürlich ist dies nur eine sehr rohe Unterscheidung, denn es gibt auch Verbindungen der Fettreihe, welche ein Absorptionsband zeigen und andererseits ist es möglich, den Benzolring so zu substituieren, daß die Absorption kontinuierlich wird. Für den Farbenchemiker ist es besonders interessant, zu verfolgen, wie durch Substitution die Absorption aus dem Ultravioletten in das sichtbare Gebiet verschoben wird.

Der erste Apparat, von *Miller* konstruiert und von *Hartley* verbessert, wird noch heute, allerdings in veränderter Form, benutzt. *Zeiss*-Jena, *Krüß*-Hamburg und *Hilger*-London liefern Spektrographen für ultraviolettes Licht in hoher Vollendung. Die Linsen und Prismen zu diesen Apparaten bestehen fast ausschließlich aus Quarzglas, weil dieses das ultraviolette Licht wenig absorbiert. Zur Hervorbringung spezieller optischer Effekte wird auch Fluorit oder Kalkspat verwendet (achromatische Linsen). Der Aufbau eines Spektrographen für ultraviolettes Licht unterscheidet sich nicht stark von einem solchen für das sichtbare Licht. Auffällig ist die Tatsache, daß die Ebene der photographischen Platte gegen die Kammerachse geneigt sein muß, weil die roten Strahlen eine größere Brennweite besitzen als die im äußersten Ultraviolett. Die optische Industrie erstellt gute Quarzprismen, welche auf der Platte ein scharfes Bild vom gelben Natriumlicht bis zum äußersten Ultraviolett des Cadmiumfunkens liefern. Die Plattenebene ist in einem Winkel

[1]) Siehe Journ. of the Society of Dyers and Colorists. August 1925.

von 21° gegen die Linsenachse geneigt. (Man nennt diese Erscheinung Diakaustik, siehe die schematische Abbildung 14.) Achromatobjektive aus Quarz und Flußspat vereinigen alle Farben des Spektrums in einer zur Kameraachse nahezu senkrechten Ebene. Dadurch ist das Spektrum bei diesen Spektrographen kürzer und die Plattenformate können kleiner gewählt werden. Für den Chemiker bieten letztere den Vorteil der bequemen Handhabung und der geringeren Kosten für die Platten, während die Messungen für die weitaus meisten Fälle genügend genau werden.

Abb. 14. Diakaustik.

Als Lichtquelle für den Ultraspektrographen bedient man sich ausschließlich des elektrischen Funkens und verwendet eine Funkenstrecke mit 3 mm Abstand mit Eisen- oder Kupferelektroden. Man erhält auf der photographischen Platte die Emissionsspektra der genannten Metalle, die sich durch große Zahl an Linien auszeichnen, von denen die Wellenlängen genau bekannt sind. Genau gleich wie bei der Photographie des sichtbaren Spektrums wird die Substanz in einer Reihe aufeinanderfolgenden Konzentrationen photographiert. Das Herausfinden der Enden der Absorptionsbänder aus den Emissionsspektren der Metalle erfordert gewisse Routine. Zur Orientierung der Lage der Bänder wird mit Vorteil auf die gleiche Platte das Absorptionsbild des Körpers photographiert, wobei als Lichtquelle diffuses ultraviolettes Licht benutzt wird. Man erhält solches diffuses Licht, wenn sich die Elektroden nicht in Luft, sondern im Wasser, Öl und dergleichen befinden; man spricht dann von kondensierten Funken. Für die Ausmessungen aber benutzt man immer die bekannten Emissionsspektren verschiedenster Metalle oder Legierungen. In gewissen Fällen benutzt man auch Tesla-Licht, d. h. die Funkenstrecke wird mit Wechselstrom von sehr hoher Frequenz gespeist, wobei ein schönes diffuses Licht erhalten wird. Bei untenstehender Apparatur (Abb. 15) ist F ein Funkeninduktorium, 30 cm Funkenstrecke erwünscht, B eine Batterie von Leydener Flaschen, C die Funkenstrecke, G die Funkenstrecke für diffuses Licht, Q und Q_1 Quarzprismen, Sp der Spektrograph. Man braucht als Energiequelle ca. 120 Volt und 10 Ampere. Der Lärm des Funkens ist ohrenbetäubend.

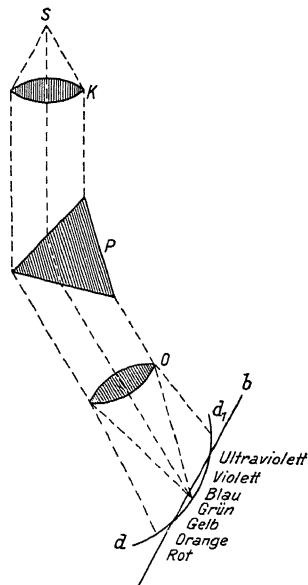
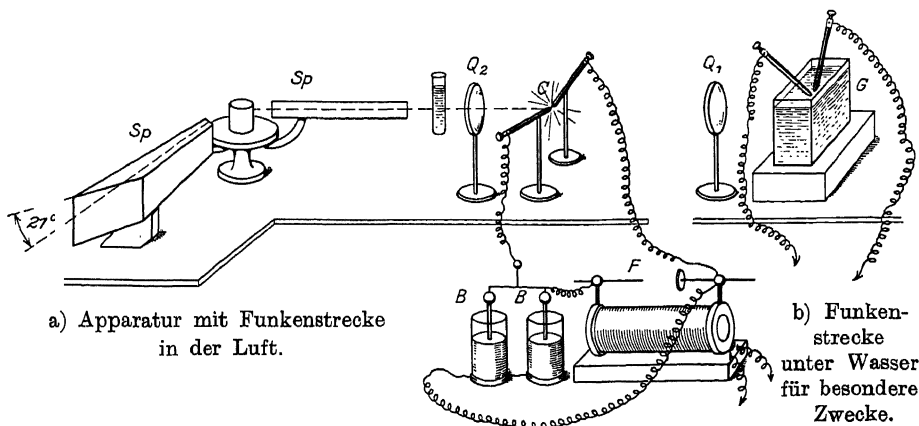



Abb. 15. Schematische Darstellung der Apparatur eines Quarzspektrographen.

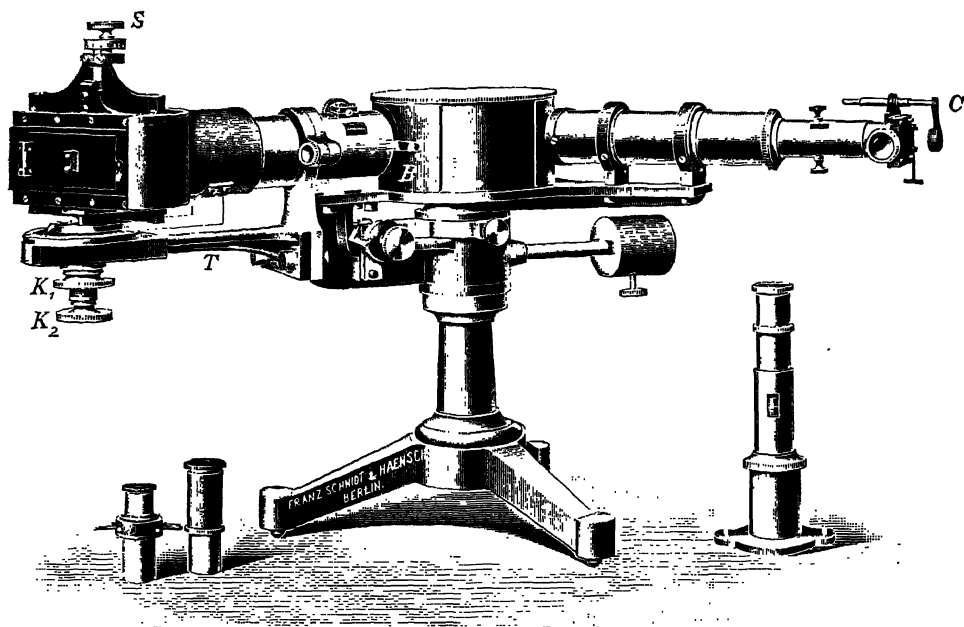



Abb. 15a. Spektrograph der Firma *F. Schmidt & Haensch*-Berlin.
(Der Apparat kann mit unachromatischen Quarzlinsen oder mit achromatischen Quarzfluoritlinsen geliefert werden.)

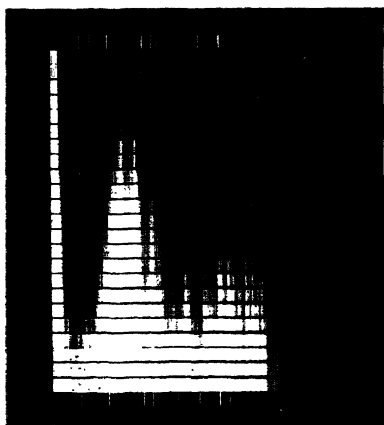



Abb. 15b. Spektrum von Metanilgelb. (Lichtquelle: Eisenfunken in Luft.)

Die Absorption im Ultrarot. Es ist *Piccard* gelungen, die Absorptionsbanden im Ultrarot nachzuweisen, die durch Substitution aus dem sichtbaren Gebiet dahin verschoben wurden. Die Apparatur ist heute aber noch äußerst unhandlich. Als Lichtquelle wird eine Nernst-Lampe verwendet. Zur Brechung des Lichtes verwendet man ein Kochsalzprisma. Zur Beobachtung der Absorptionsbanden bedient man sich eines feinen Thermoelementes, welches als Fadenkreuz ausgebildet ist. An einem empfindlichen Galvanometer mißt man die Ausschläge, die der Thermostrom erzeugt. Die ganze Apparatur ist durch Einbau in Wärme isolierende Kisten vor äußeren Einflüssen zu schützen.

Die Beobachtung der Spektren im Ultrarot begegnet heute noch großen Schwierigkeiten, welche voraussichtlich noch nicht so rasch beseitigt werden können.

Literatur.

Löwe, Dr. *Fritz*: Optische Messungen. Steinkopf: Stuttgart.

Baly, E. C. C., deutsch von *Wachsmuth*: Spektroskopie. Julius Springer: Berlin.

Kayser: Handbuch der Spektroskopie (*Hirzel, Formánek*). Julius Springer: Berlin 1926.

Lösungsmittel für die Ultraspektrographie von *Castille* und *Henri* in Bull. de la Soc. de Chim. Biol., 3. März 1924, S. 299—302.

Beispiel der Konstitutionsaufklärung bei organischen Körpern.

Methylpseudoisatin und Methylisatin lassen sich durch eindeutige Synthese darstellen. Aus dem Verlauf der Kurven geht hervor, daß das Isatin zum überwiegenden Anteil als Ketoform vorliegt.

Abb. 16. Methylpseudoisatin. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NCH_3}\rangle CO$

Abb. 17. Isatin. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$

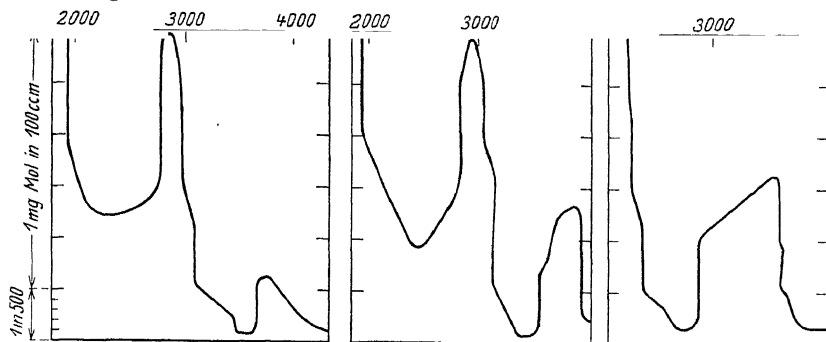
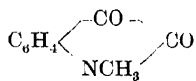
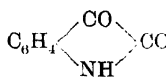
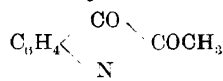



Abb. 18. Methylisatin. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle COCH_3$

(Aus *Kayser*, Handbuch der Spektroskopie.)

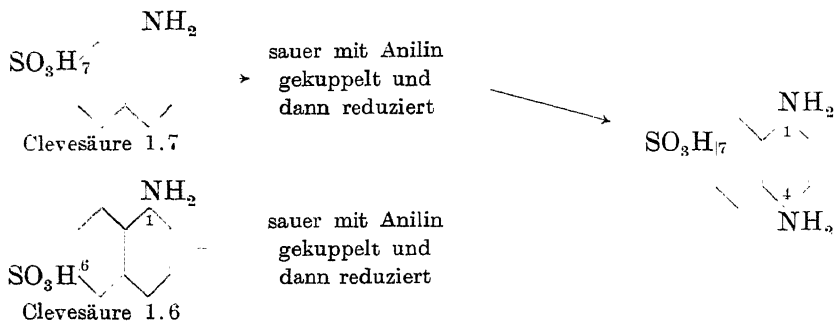
„Spaltprodukte" von einigen Azofarbstoffen.

Die qualitative Bestimmung eines unbekannten Azofarbstoffes.

(Siehe besonders: *Arthur Green*: The Analysis of Dyestuffs etc. 3. Auflage, London [1920]. Charles Griffin & Co., Ltd.) J.S.D.C. 42, 272 [1926] und Americ. Dyestuff Reporter 1925/26 W. C. Holmes.

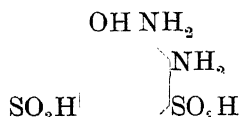
Die Technik stellt den Chemiker sehr oft vor die Frage: Welcher Art ist ein Farbstoff des Handels? In sehr vielen Fällen gelingt es, durch Vergleichsfärbungen, Farbenreaktionen und spektroskopische Untersuchung in kurzer Zeit genauen Aufschluß zu erlangen. Dies ist z. B. bei den Triphenylmethanfarbstoffen, den Azinen, Thiazinen und Oxazinen meist der Fall, weil diese Körper sehr charakteristische Absorptionsbanden und Farbenreaktionen geben. Sehr viel schwieriger dagegen ist die gestellte Aufgabe bei Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen und Küpenfarben. Bei den Küpenfarben liegen aber meist einheitliche Farbstoffe vor und eine genaue Elementaranalyse gibt fast immer den gewünschten Aufschluß, jedoch ist bei den Anthrachinonfarbstoffen eine sichere Analyse nicht immer leicht.

Bei den Azofarbstoffen, die schon weit über 500 Individuen des Handels umfassen, muß man besondere Methoden anwenden, um einen einigermaßen befriedigenden Aufschluß über die Konstitution zu gewinnen. Die großen deutschen Farbwerke haben hiefür seit langer Zeit eigene Methoden ausgearbeitet, welche aber nicht allgemein bekannt geworden sind und die auch nach allem, was bekannt wurde, nur in der Hand sehr geübter Analytiker erfolgreiche Analysen ergeben. Ihre Arbeitsweise beruht auf der Reduktion eines gegebenen Azofarbstoffes und der Identifizierung der er-

haltenen Reduktionsprodukte, meist Spaltprodukte genannt. Es liegt an der Reduktionsmethode, daß die Spaltprodukte bei ungleichen Ausgangsmaterialien identisch sein können. So liefert natürlich p-Nitranilin-azo-Salicylsäure das gleiche Spaltprodukt wie p-Amidoacetanilid-azo-Salicylsäure, weil bei der Reduktion des letztgenannten Farbstoffes gleichzeitig die Acetylgruppe verseift wird. Auch die Clevesäure 1.6 einerseits und die Clevesäure 1.7 anderseits geben identische Reduktionsprodukte, wie aus den untenstehenden Formeln sofort klar ist:

Es ist auch selbstverständlich, daß die aus der H-Säure und der RR-Säure erhältlichen Azofarbstoffe bei saurer Kuppelung identische Reduktionsprodukte ergeben müssen:

OH NH$_2$

NH$_2$

SO$_3$H SO$_3$H

Aber abgesehen von derartigen nicht häufigen Fällen, die praktisch nur ausnahmsweise auftreten, ist es möglich, die meisten Azofarbstoffe durch richtige Reduktion in wohldefinierte „Spaltprodukte" überzuführen und diese nach einem ausgearbeiteten Schema sicher zu identifizieren.

Bevor ich auf Details eingehe, muß ich noch erwähnen, daß sich die Anfangskomponenten der Azofarbstoffe in der Reduktionsmasse immer als unveränderte Amine vorfinden, deren Identifizierung bei einiger Übung nicht schwer ist. Immerhin ist es oft nicht ohne weiteres möglich, vollkommen reine Verbindungen aus dem Reduktionsprodukte zurückzugewinnen, weil diese durch andere Körper verunreinigt sind. Bei Verwendung einer genügend großen Farbstoffmenge, d. h. 50—250 g reinen Azofarbstoffes, ist es aber fast immer möglich, alle Reduktionsprodukte rein herauszubekommen und einwandfrei zu identifizieren.

Viele der erhältlichen Verbindungen sind wohlbekannt und in den Lehrbüchern der organischen Chemie eingehend beschrieben. Sie sollen im Anhange möglichst vollständig aufgeführt werden. Einige davon sind aber nur sehr unvollkommen bekannt und nur mit wenigen ungenügenden Attributen bezeichnet. Beschreibungen hierüber finden sich vor allem in den Tabellen von *Täuber* und *Normann* sowie in dem schönen Buche

von *Arthur Green*: „The Analysis of Dyestuffs," welches ich bei der Aufzählung der benützten Literatur erwähnt habe. Die bis heute zugänglichen Daten ermöglichen es aber einem Ungeübten in keiner Weise, einen Azofarbstoff einwandfrei festzustellen, und ich habe daher zusammen mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern versucht diese Lücke auszufüllen[1]). Leider sind die bis heute erzielten Ergebnisse noch nicht vollständig.

Bevor man an die chemische Untersuchung eines Farbstoffes geht, überzeugt man sich von dessen Zusammensetzung, d. h. man versucht herauszufinden, ob ein einheitliches Produkt oder ob eine Mischung vorliege. Zu diesem Zwecke zerstäubt man eine Messerspitze des Pulvers gegen ein nasses Filterpapier und beobachtet die verschiedenen Farbflecken, welche durch die Auflösung der einzelnen Farbstoffteilchen entstehen. Wenn eine Mischung vorliegt, dann ist die Aufgabe, die Zusammensetzung des fraglichen Produktes zu ermitteln, sehr schwierig und man muß von Fall zu Fall nach der Erfahrung vorgehen. Es ist unter Wollblau H bei der Methode nach *Formánek* ein derartiger einfacher Fall beschrieben. Sehr häufig erkennt der gewandte Kolorist die einzelnen Bestandteile, wie z. B. in den Mischungen für Säureschwarz (siehe S. 144); aber in sehr vielen Fällen können nur zahlreiche Versuche ein gegebenes Gemisch entwirren und der Anfänger steht vor einem unlösbaren Problem. Hier sollen nur jene Fälle berücksichtigt werden, in denen mit einiger Sicherheit ein einziger Farbstoff zur Untersuchung kommt. Auch hier können Irrtümer nicht vermieden werden, weil in manchen Fällen die Handelspropukte durch Mischen und Eindampfen der Lösungen erzeugt werden, so daß nur die sogenannte Capillaranalyse einige Anhaltspunkte zu geben vermag. Die Capillaranalyse besteht in folgendem. Man taucht in die Lösung des zu untersuchenden Farbstoffes ein Stück trockenes Filterpapier und sieht zu, ob ein Farbstoff rascher als der andere durch die Capillarwirkung in den Papierfasern hinaufsteigt. Manchmal gelingt es, auf diese Weise eine der Farbstoffkomponenten zu erkennen, aber diese Methode ist auch nur in günstigen Fällen erfolgreich[2]).

Vorbereitung des Farbstoffes zur Reduktion.

Zur Reduktion werden möglichst große Mengen verwendet, mindestens 50 g. Man teigt den Farbstoff mit wenig Wasser an und fällt ihn je nach Art des Produktes mit Salzsäure (saure Farbstoffe) oder mit verdünnter Natronlauge aus. Läßt er sich wegen der großen Löslichkeit nicht umfällen, dann nimmt man das Produkt so wie es vorliegt. In den meisten Fällen kann man aber den Farbstoff ausfällen und mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge vollständig von Salz (Chlornatrium oder Glaubersalz) befreien. Auch Dextrin, welches oft als Verdünnungsmittel gebraucht wird, geht in die Waschwässer.

[1]) Siehe auch die Angaben in J.S.D.C. 42, 272 [1926].
[2]) S. *F. Goppelsroeder*: Capillaranalyse, Basel [1901] und [1907].

42*

Nun schlämmt man den so gereinigten Farbstoff in einem Glaskolben in ca. 300 ccm Wasser auf, erhitzt unter mechanischem Rühren zum Sieden, säuert vorsichtig an (bei alkalisch gefällten Farbstoffen) und versetzt mit einer Lösung von 50 g Zinnchlorür in 100 ccm reiner konz. Salzsäure. Einzelne Farbstoffe werden dadurch nur partiell reduziert. Man setzt daher noch 20 g granuliertes Zinn zu und kocht bis zur vollständigen Entfärbung. Einzelne Farbstoffe sind leicht zu reduzieren, wenn man sie in einer Lösung von 50 g Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure kocht, bis Entfärbung eingetreten ist. Darauf verdünnt man mit Wasser auf 400 ccm. Diese Methode eignet sich vorzüglich für Pyrazolonfarbstoffe.

Aus der farblosen Lösung fallen in sehr vielen Fällen, oft schon in der Hitze oder auch erst nach dem Erkalten, gewisse Reduktionsprodukte aus; diese werden abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Zinn elektrolytisch entfernt. Zu diesem Zwecke bringt man die Flüssigkeit in eine säurefeste poröse Tonzelle und stellt diese in einen Porzellanbecher mit 10%iger Schwefelsäure. Man schlägt das Zinn an einer Kupfernetzelektrode bei einer Temperatur von 80° nieder. Als Anode dient ein Kohlenstab. Bei einer EMK von 8 Volt und 6—8 Ampère gelingt es, in rund 5 Stunden alles Zinn zu entfernen. Man elektrolysiert bis zur Wasserstoffentwicklung.

Die elektrolysierte Flüssigkeit wird bis zur beginnenden Krystallisation im Vakuum verdampft. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat weiter eingedampft. Auf diese Art können viele Körper direkt chemisch rein isoliert werden. Alle Amidosulfosäuren irgendwelcher Art werden so erhalten, während die Chlorhydrate der Basen (Anilin, p-Diamine) oft erst aus der sirupdicken Mutterlauge zu krystallisieren beginnen.

Man muß sich vor Augen halten, daß nur in ganz seltenen Fällen mehr als vier verschiedene Körper vorkommen. Die Polyazofarbstoffe vom Typus des Benzolichtblau[1]) sind schon sehr komplizierte Beispiele.

Die freien Basen kann man sehr leicht durch Auflösen der Chlorhydrate erhalten und in sehr vielen Fällen direkt identifizieren. Benzidin wird als Sulfat bestimmt, das Tolidin und Dianisidin als freie Base oder Acetylderivat. Sehr oft stellt man aus der fraglichen Base einen einfachen Azofarbstoff dar und untersucht die Banden im Spektroskop, worauf man ohne weiteres die Base feststellen kann. Meist kuppelt man mit H-Säure. Aber auch mit Schäffersalz oder R-Salz kann man den entstandenen Farbstoff leicht erkennen.

Die weitere Trennung der erhaltenen Reduktionsprodukte kann nur durch die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Bestandteile des erhaltenen Gemisches erzielt werden, wobei man wie folgt verfährt:

Man filtriert die ausgefallenen, meist schön krystallisierten Niederschläge ab und versucht sie aus Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton oder Chloroform durch Umfällen zu reinigen. Man stellt kochend gesättigte Lösungen her, filtriert wenn nötig in einen kleinen Vakuumkolben, oder

[1]) Siehe S. 160.

Reagensglas mit Vakuumanschluß, und kühlt mit Eiswasser rasch ab. Meist genügt eine einzige Krystallisation, um genügend reine Verbindungen zu bekommen. Die in der tabellarischen Zusammenstellung aufgeführten Aminoprodukte wurden ohne Ausnahme analysiert.

Die Reaktionen der Amine sind sehr mannigfaltig, oft aber untereinander so ähnlich, daß es für den Ungeübten unmöglich ist, sich zurechtzufinden. Es ist nun ein wichtiger Zufall, daß fast alle Farbreaktionen an Hand der spektroskopischen Analyse ohne weiteres die Identifizierung des fraglichen Produktes ermöglichen. In vielen Fällen genügt es auch, wenn man, wie erwähnt, die Schmelzpunkte der erhaltenen Basen oder deren Acylderivate bestimmt. Auch diese Daten finden sich zusammengestellt.

Sulfosäuren haben keine sicheren Schmelzpunkte und viele der Reduktionsprodukte sind so unbeständig, daß nur die Spektralanalyse Aufschluß geben kann. Ferner geben viele Amine bei der Oxydation keine oder ganz unscharfe Absorptionsbanden, so daß es nötig ist, sie in scharf absorbierende Derivate überzuführen.

Folgende sind die hergestellten Verbindungen:

1. Die Amidonaphthole verschiedenster Art sind sich so ähnlich, daß es oft unmöglich ist sie sicher zu unterscheiden. Man diazotiert diese Amidonaphthole vorteilhaft nach der *Sandmeyer*schen Methode, d. i. in neutraler Lösung oder Suspension in Gegenwart von wenig Kupfervitriol. Darauf kuppelt man ohne weitere Reinigung mit einer schwach sodaalkalischen Resorcinlösung. Die erhaltenen prachtvollen Monoazofarbstoffe haben sehr charakteristische Absorptionsbanden und die Feststellung des fraglichen Derivates ist leicht.

2. o-Diamidonaphtholsulfosäuren und die entsprechenden o-Diamidonaphthalinsulfosäuren geben mit Phenanthrenchinon beim Erwärmen in wässeriger Bisulfitlösung die sogenannten Phenanthrazine (siehe die tabellarische Zusammenstellung). Alle diese Phenanthrazine sind gelb und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure meist prachtvoll rot bis blaurot auf. Diese Lösungen haben sehr schöne Absorptionsbanden, so daß es ein Leichtes ist, die Identität der Verbindungen einwandfrei festzustellen. An Stelle des Phenanthrenchinons kann man auch mit gleichem Erfolge die Kondensationsprodukte aus Acenaphthenchinon herstellen, aber ich führe diese Verbindungen nicht auf, weil die Phenanthrazine allein zur Analyse genügen. Auch sind viele dieser Verbindungen schon von *Witt*, *Green* und andern Chemikern zur Feststellung der o-Diamine verwendet worden, allerdings ohne daß in diesem Falle die charakteristischen Absorptionsbanden erkannt worden wären. Ohne diese Festlegung ist es meines Erachtens nicht gut möglich eine befriedigende Analyse auszuführen. Viele der Phenanthrazine sind schöne lichtechte gelbe Wollfarbstoffe, die ebenso echt wie Pyrazolonfarbstoffe, aber nicht billiger sind.

3. Viele o-Diamido-Naphtholsulfosäuren geben beim Behandeln mit salpetriger Säure pseudo-Azimide (siehe die Zusammenstellung). Diese hinwiederum lassen sich mit verschiedenen Diazokörpern leicht zu neuen Azofarbstoffen kuppeln, die in wässeriger und konzentriert schwefelsaurer Lösung außerordentlich scharfe charakteristische Banden aufweisen. Sie erinnern an die Banden der Cyanine und iso-Cyanine.

4. Eine Anzahl der Acyl-peri-Amidonaphtholsulfosäuren, z. B. Benzoyl-H-Säure[1]) oder Benzoyl-γ-Säure und andere lassen sich in Form ihrer Amidoderivate leicht diazotieren, obschon es o-Amidonaphthole sind. Die aus diesen Diazokörpern erhältlichen einfachen Azofarbstoffe lassen sich ebenfalls leicht im Spektroskop erkennen.

[1]) 2.4-Dichlorbenzoyl-K-Säure läßt sich merkwürdigerweise nicht diazotieren. Siehe Anthosin B N.

Beispiele zur qualitativen Analyse von Azofarbstoffen.

Amidonaphtholrot G.

OH NHCOCH$_3$

C_6H_5—N=N—

HO_3S

Verseifung.

Man kocht 20 g des Farbstoffs 5 Stunden lang unter Rückflußkühlung mit 10%iger Salzsäure. Die abgespaltene Essigsäure wird im Apparat von *Kutscher-Steudel* mit Äther extrahiert. Man trocknet den Ätherextrakt mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Hierauf destilliert man die Essigsäure; sie wird durch Kochen mit Thionylchlorid auf die übliche Weise in Acetylchlorid übergeführt. Durch Kondensation desselben mit Anilin erhält man Acetanilid vom F.P. 112°.

Reduktion.

50 g durch Umfällen sorgfältig gereinigter Farbstoff werden mit 150 ccm konz. Salzsäure und 50 g Zinnchlorür aufgekocht, bis Entfärbung eingetreten ist. Darauf wird mit heißem Wasser auf 500 ccm verdünnt und durch Elektrolyse das Zinn abgeschieden. Aus der eingedampften Lösung krystallisiert die 7-Amido-H-Säure, die abfiltriert wird. Die 7-Amido-H-Säure, in Wasser gelöst, wird mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert. Die Lösung färbt sich violett, ihr Absorptionsspektrum zeigt zwei Streifen, $\lambda = 528$, 491 $\mu\mu$.

Aus dem alkalisch gemachten Rückstand isoliert man das Anilin, das als Acetanilid charakterisiert wird.

Kongorot.

NH$_2$

N_2—

SO_3H

NH$_2$

SO_3H

20 g des gereinigten Farbstoffs werden in 200 ccm Wasser heiß gelöst, mit Ammoniak versetzt und durch Eintragen von Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung reduziert. Aus der erkalteten Lösung krystallisiert das Benzidin. Es wird abfiltriert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert. F.P. 127,5°.

Die vom Benzidin abfiltrierte Lösung wird heiß mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von 12 g Phenanthrenchinon in 40 ccm Bisulfit gelöst versetzt. Das Phenanthrazin der Amido-Naphthionsäure krystallisiert in gelben Nädelchen aus. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und absorbiert bei 593,5 $\mu\mu$.

Erioviolett RL.

SO_3H

OH

—N=N— NO_2

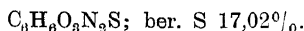
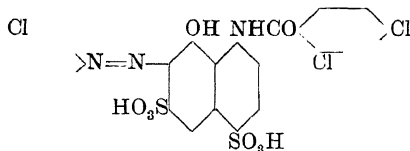
NH$_2$ SO_3H

50 g des Farbstoffs werden mit 100 ccm Salzsäure und 50 g Zinnchlorür reduziert. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 500 ccm wird der Niederschlag abfiltriert. Er liefert mit Phenanthrenchinon ein gelbes Kondensationsprodukt, daß sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Das Spektrum dieser Lösung zeigt einen Streifen bei $\lambda = 611\,\mu\mu$. Die Säure ist daher sauer gekuppelte γ-Säure.

Aus dem elektrolysierten und eingedampften Filtrat krystallisiert p-Phenylendiaminsulfosäure. Sie wird an der Indaminreaktion erkannt (Blaufärbung der anilinhaltigen Lösung bei Oxydation mit Braunstein). Man bestimmt den Schwefelgehalt der umkrystallisierten Säure:

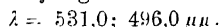
$C_6H_8O_3N_2S$; ber. S 17,02%.

Anthosin BN.

Cl OH NHCO Cl
>N=N— Cl
HO3S
SO3H

20 g Farbstoff werden mit 100 ccm Salzsäure und 50 g Zinnchlorür reduziert. Von der verdünnten Lösung kann ein Niederschlag abfiltriert werden, der sich durch Eisenchlorid und ähnliche Oxydationsmittel nicht oxydieren läßt. Durch 5stündiges Kochen mit 10%iger Schwefelsäure läßt sich eine Säure abspalten, die mit Äther extrahiert wird. Die Säure ist chlorhaltig und schmilzt bei 150°. Die Mischprobe mit 2.4-Dichlorbenzoesäure schmilzt bei 155°. Die isolierte Säure ist daher 2.4-Dichlorbenzoesäure (F.P. 158°).

Die schwefelsaure Lösung wird mit Na-Acetat abgestumpft. Dabei färbt sie sich an der Luft rot; die Lösung zeigt im Spektroskop zwei Banden, $\lambda = \mathbf{540}$, $590\,\mu\mu$. Damit ist die K-Säure nachgewiesen.

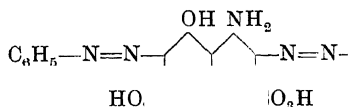
Auf einer mit Hydrosulfit reduzierten Probe wird durch Wasserdampf eine chlorhaltige Base ausgetrieben, die bei 230° siedet. Das Acetylderivat hat den Schmelzpunkt des Acetyl-m-chloranilins 72°.

Die Synthese Dichlorbenzoyl-K-Säure + m-Chloranilin ergibt einen roten Farbstoff, dessen Absorptionsspektrum mit demjenigen des Anthosins BN übereinstimmt:

$\lambda = 531{,}0;\ 496{,}0\,\mu\mu$.

Der Baryumlack ist sehr lebhaftrot.

Anthosine.	λ in Wasser	
Anthosin BN	531,0	496,0
Anthosin 3 BN (mit m-Xylidin ?)	540,0	502,0
Anthosin 5 BN (mit α-Naphthylamin ?)	558,0	**518,0**
Anthosinviolett BBN	593,0	**540,0**
Analoge Kombinationen.		
Benzoyl-K-Säure-Anilin	536,0	500,0
Benzoyl-K-Säure-Dichloranilin	546,0	**505,0**
Benzoyl-H-Säure-Dichloranilin	550,0	**510,0**

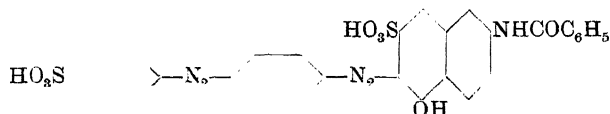
Naphtholblauschwarz B.

OH NH2
C6H5—N=N— —N=N-
HO3S SO3H

50 g Farbstoff werden in 150 ccm konz. Salzsäure und 100 g Zinnchlorür bis zur Entfärbung gekocht, dann mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. Die elektrolysierte Lösung wird eingedampft bis zur beginnenden Krystallisation. Die ausgeschiedene Säure färbt sich an der Luft blau, rascher in Na-Acetatlösung. Sie ist daher wahrscheinlich eine Diamidosäure. Diese Vermutung wird bestätigt durch die übrigen Eigenschaften: Die Lösung

in Ammoniak wird grün, auf Filterpapier blau mit grünem Rand. Salzsäure erzeugt einen schmutzig-violetten Fleck. Die Lösung in Salpetersäure wird sofort grün, in der Durchsicht rot, dann rein grün. Nach mehreren Minuten ändert sich die Farbe der Lösung nach gelb. Die Säure ist daher 2.7-Diamido-H-Säure.

Das Filtrat von der Diamido-H-Säure wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und erkalten gelassen. Beim Erkalten krystallisiert das p-Phenylendiamin aus. Dieses wird abfiltriert und in das Chinondichlorimid vom Smp. 124° übergeführt durch Versetzen der salzsäurehaltigen Lösung in Wasser mit Chlorkalklösung[1]).

Die mit Wasserdampf übergetriebene Base wird nach *Schotten-Baumann* in das Benzanilid vom F.P. 158° übergeführt und so als Anilin erkannt.

Benzolichtrot 8 BL.

HO_3S ⟩—N_2— ⟩—N_2— [Naphthalinring mit HO_3S, OH, $NHCOC_6H_5$]

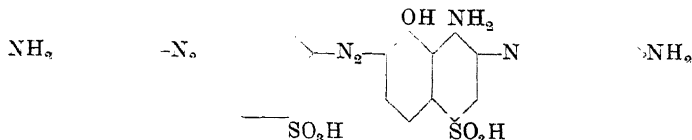
50 g des gereinigten Farbstoffs werden mit 150 ccm Salzsäure und 50 g Zinnchlorür reduziert. Nach dem Verdünnen auf 500 ccm enthält die Lösung einen Niederschlag, der abfiltriert und durch Auskochen mit angesäuertem Wasser gereinigt wird. Die erhaltene Säure ist schwer löslich, läßt sich nicht diazotieren und nicht kuppeln. Gegen Oxydation ist sie sehr beständig. Sie wird 1 Stunde am Rückfluß in 10°/₀iger Schwefelsäure gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Äther ausgezogen. Der Äther enthält Benzoesäure, die als Benzanilid vom Smp. 158° identifiziert wird.

Die von der Benzoesäure befreite Lösung wird auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung violett; im Spektroskop zeigt sich ein Streifen bei 494 $\mu\mu$. Dadurch ist die 6-Amido-J-Säure nachgewiesen.

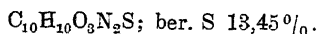
Die von der Amido-Benzoyl-J-Säure abfiltrierte heiße Lösung scheidet beim Erkalten Sulfanilsäure aus. Diese wird diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt. Der orange Farbstoff löst sich rot in konzentrierter Schwefelsäure; das Absorptionsspektrum weist zwei Streifen auf bei **563**, 533 $\mu\mu$.

Zuletzt wird die Lösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand wird als p-Phenylendiamin identifiziert, wie bei Naphtholblauschwarz angegeben ist.

Sambesischwarz V.

NH_2 —N_2 ⟩—N_2— [Naphthalinring mit OH, NH_2, SO_3H, SO_3H] —N ⟩NH_2

50 g des gereinigten Farbstoffs werden mit 150 ccm Salzsäure und 50 $SnCl_2$ bis zur Entfärbung gekocht, dann wird auf 150 ccm mit heißem Wasser verdünnt. Die Diamido-S-Säure kann direkt abfiltriert werden. Sie löst sich schwer in Na-Acetat; die Lösung färbt sich an der Luft langsam blau. Die Lösung in Salpetersäure ist blaugrün, wird langsam grün und zuletzt gelb.

Die filtrierte Lösung wird elektrolysiert und eingedampft. Daraus krystallisiert die Amido-Cleve-Säure. Sie ist in Salzsäure leicht löslich, in reinem Wasser dagegen ziemlich schwer. Sie zeigt keine sehr charakteristischen Reaktionen. Zur Kontrolle wird sie analysiert:

$$C_{10}H_{10}O_3N_2S; \text{ ber. S } 13{,}45\,\%.$$

[1]) Ber. 12, 58.

Die zurückbleibende Lösung wird stark alkalisch gemacht. Beim Erkalten scheidet sich das p-Phenylendiamin in glänzenden Schüppchen aus. Es wird identifiziert, wie bei Naphtholblauschwarz angegeben.

Benzolichtgrau BL (By.)[1].

Benzolichtgrau BL besteht zur Hauptsache aus einem blaugrau färbenden Produkt, und ist gestellt mit kleinen Mengen eines orange-rotbraunen Farbstoffs, daneben eventuell etwas Direktschwarz. Beim Aufblasen des trockenen Pulvers auf nasses Filterpapier ist das Gemisch deutlich zu erkennen.

Durch Umfällen (Lösen in heißem Wasser und Aussalzen) erhält man den blaugrauen Farbstoff fast rein, und die Mutterlauge färbt ein stumpfes Braungrau.

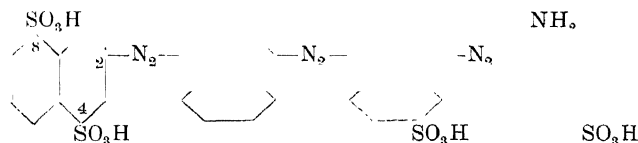
Reduktion. Bei der Reduktion des umgefällten Farbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht eine braune Lösung. In der Hitze fällt sehr wenig aus. Es wurde deshalb direkt elektrolysiert und wenig eingedampft. Beim Erkalten der Lösung erhält man so einen hellbraunen, ziemlich luftempfindlichen Körper, welcher mit Phenanthrenchinon ein Kondensationsprodukt ergibt, dessen Lösung in konz. Schwefelsäure ein Absorptionsband bei $\lambda = 611{,}0\ \mu\mu$ aufweist. Das Phenanthrazin ist identisch mit demjenigen der 1-Amido-Gammasäure. Im Farbstoff ist also als Komponente sauer gekuppelte Gammasäure vorhanden, und zwar als Endkomponente, da Gammasäure nur einmal kuppelt. Auch die übrigen Reaktionen stimmen mit der 1-Amido-Gammasäure überein.

Bei weiterem Eindampfen der Reduktionslösung fällt eine zweite Fraktion aus, deren Eigenschaften nicht sehr charakteristisch sind, da das Produkt nicht einheitlich ist. Da keine charakteristische Eisenchloridreaktion entsteht, ist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe ausgeschlossen (d. h. eines phenolischen Hydroxyls), es kann sich demnach nur um Naphthylaminsulfosäuren handeln resp. deren Amidoderivate. Mit Phenanthrenchinon entsteht kein Kondensationsprodukt.

Als dritte Fraktion wurde schließlich ein leicht löslicher Körper erhalten, welcher in wäßriger oder schwach alkalischer Lösung schwach rot fluoresciert wie Naphthylaminsulfosäuren vom Typus der *Freund*schen oder *Laurent*schen Säure oder der Säure IV. Mit Nitrit und Salzsäure entsteht ein Diazokörper, dessen Kuppelungsprodukt mit R-Salz nach dem Ansäuern zwei nicht sehr scharfe Absorptionsbanden bei $\lambda = 515{,}8$ und $490{,}8\ \mu\mu$ besitzt (= Säure IV).

Durch Reduktion mit Hydrosulfit und Destillation der alkalischen Lösung mit Wasserdampf erhält man keine Base im Destillat, es ist also kein einfaches aromatisches Amin der Benzolreihe vorhanden, sondern nur Sulfosäuren oder Naphthylamine.

Da solche lichtechte, direktziehende Produkte meist Trisazofarbstoffe sind, wurde ein solcher aufgebaut aus Naphthylamindisulfosäure-2.4.8-α-Naphthylamin-Clevesäure und Gammasäure sauer:

SO_3H (8) — 2 —N_2— —N_2— —N_2 ; SO_3H (4) ; SO_3H ; NH_2, SO_3H

Der Farbstoff färbt aus schwach alkalischem Bade auf Baumwolle ein Blaugrau, dessen Nuance praktisch identisch ist mit derjenigen des gereinigten Benzolichtgrau BL[2].

Herstellung des Farbstoffs. $^1/_{10}$ Mol Säure IV wird diazotiert (wie Sulfanilsäure) und zu dem Diazoanhydrid eine ameisensaure Lösung von Napthylamin zugegeben, 24 Stunden gekuppelt, aufgewärmt, kochend ausgesalzen, alkalisch umgefällt. Der Monoazofarbstoff wird indirekt diazotiert, der Diazokörper abfiltriert und ameisensauer mit Clevesäure gekuppelt, nach 24 Stunden aufgewärmt (kuppelt langsam), alkalisch gemacht,

[1]) D.R.P. 293184, XIII. 515.

[2]) Vgl. S. 160; D.R.P. 293184, XIII. 515; 3. Beispiel. Der Farbstoff ist sehr lichtecht.

ausgesalzen und 4mal umgefällt, bis die Mutterlauge rotviolett abläuft. Der Disazofarbstoff ist in alkalischer Lösung violett, in Säure blau und zieht bereits auf Baumwolle. Er wird wie oben diazotiert, der Diazokörper isoliert und essigsauer mit Gammasäure gekuppelt (Gammasäure in Soda lösen und mit Essigsäure ansäuern). Nach der Kupplung wird aufgewärmt auf 90°, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, ausgesalzen und heiß filtriert.

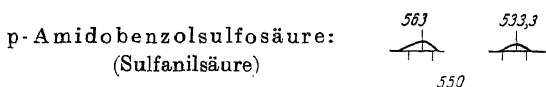
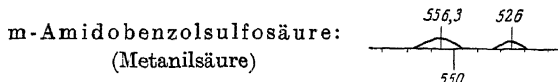
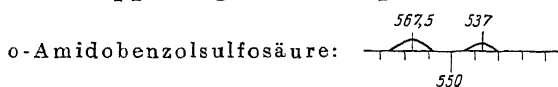
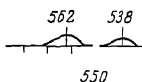
Wichtigere Spaltprodukte, die bei der Reduktion von Azofarbstoffen erhalten werden.

Diese Angaben sind noch nicht veröffentlicht und bilden einen Teil der Dissertationen der Herren Dr. *A. Peter*, *Hans Mayer*, *Max Wegmann* und *Harry Marshall* (alle 1926/27).

Identifizierung der isomeren Amidobenzolsulfosäuren durch Kuppelung mit β-Naphthol.

o-Amidobenzolsulfosäure:

m-Amidobenzolsulfosäure: (Metanilsäure)

p-Amidobenzolsulfosäure: (Sulfanilsäure)

1-Amidobenzol-2.4-Disulfosäure:

λ_{H_2O} = 507.5; **483.0**
$\lambda_{H_2SO_4}$ = **560.0**; 528.5
$\lambda_{Alkohol}$ = 505.0; **479.5**

1-Amidobenzol-2.5-Disulfosäure:

λ_{H_2O} = 509.5; **478.0**
$\lambda_{H_2SO_4}$ = **562.0**; 538.0
$\lambda_{Alkohol}$ = 502.0; **479.5**

Einige weitere Basen.

p-Amidodiphenylamin: Smp. 66° (61°).
5-Amido-o-Kresotinsäure: sehr schwer löslich; leicht in konz. HCl.
1.2.5-Amidosalicylsäure, 1-COOH; 2-OH: sehr schwer löslich, leicht in konz. HCl, zersetzt sich bei 334°.
p-Amidodimethylanilin: Smp. 41°; Methylenblaureaktion.
3-Amido-4-Kresolmethyläther } Smp. 51°.
Kresidin }
Di-p-Amidodiphenylharnstoff: sublimiert bei 310°.
o-Toluylendiamin (1.2.4): Smp. 99°.
p-Toluylendiamin (1.2.5): Smp. 65°.
Chloranilin:

	Smp.	Acetylprodukt: Smp.
o-	fl.	87°
m-	fl.	72°
p-	70°	172°

Dichloranilin:

2.4.1	Smp. 63°	Acetylprodukt:	Smp. 143°
2.5.1	50°		132°
3.5.1	50°		186°
3.4.1	71°		120°

Toluidin:

o-	Smp. fl.	Acetylprodukt:	Smp. 110°
m-	fl.		153°
p-	45°		147°

p-Amidoacetanilid: Smp. 162°.

Benzoesäure: Smp. 121°.

H-Säure: H-Säure bildet nur selten eine Diazokomponente (Sulfonsäureblau und Lanacylviolett). Man diazotiert (kanariengelber Diazokörper), Kuppelung essigsauer mit Phenyl-1.8-Naphthylaminsulfosäure.

Naphthylaminsulfosäuren.

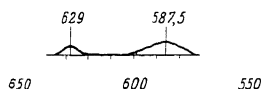
1-Naphthylamin-4-sulfosäure.

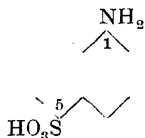
(Naphthionsäure.)

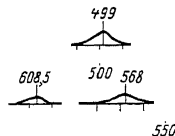
NH_2 4 SO_3H

Kleine, glänzende Nadeln (aus heißem Wasser). 1 Teil Säure löst sich in 4000—4500 Teilen Wasser von 15°. Die wässerige Lösung der Salze fluoresciert blauviolett. Die Lösung des Na-Salzes gibt mit Eisenchlorid eine lehmfarbige Fällung, beim Kochen eine dunkle Lösung. Durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure und Eingießen in Wasser bildet sich 2.4-Dinitro-α-naphthol (Smp. 138°). Durch Oxydation entsteht kein Naphthochinon. Der schwer lösliche, zitronengelbe Diazokörper kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem gelbroten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

1-Naphthylamin-5-sulfosäure.

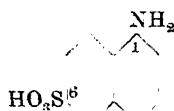
(Laurentsche Säure.)

Die Säure bildet feine Nadeln, in heißem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Die Lösung der Säure und ihrer Salze fluoresciert grün. Na-Salz und Ca-Salz sind in Alkohol löslich. Mit Bromwasser entsteht eine intensiv violette Färbung, welche sofort in Kirschrot übergeht und dann verblaßt. Mit β-Naphthol kuppelt der zitronengelbe Diazokörper zu einem gelbroten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

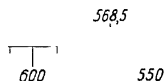
Mit R-Salz entsteht ein blauroter Farbstoff:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

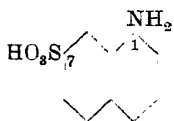
1-Naphthylamin-6-sulfosäure.
(Cleve-Säure 1.6.)

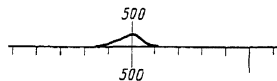
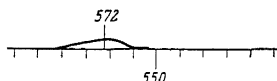
NH_2 1
HO_3S 6

Die Säure bildet feine Nadeln; sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Die wässerige Lösung der Salze zeigt eine schwach grüne Fluorescenz. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Säure intensiv blau. Die Diazoverbindung bildet feine Nadeln und kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem gelbroten Farbstoff.

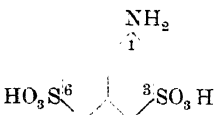
Spektrum in wässeriger Lösung: 499; 500

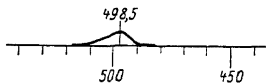
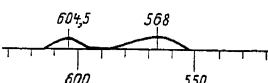
Spektrum in schwefelsaurer Lösung: 568,5; 600, 550

Mit R-Salz entsteht ein blauroter Farbstoff:

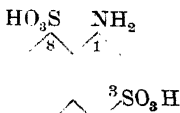
Spektrum in schwefelsaurer Lösung: 572, 537,5; 550

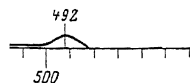
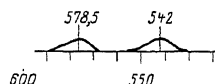
1-Naphthylamin-7-sulfosäure.
(Cleve-Säure 1.7.)

Die Säure bildet zumeist leichtlösliche Salze, welche in wässeriger Lösung eine schwach grüne Fluorescenz aufweisen. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid kornblumenblau gefärbt, die Farbe schlägt mit Essigsäure nach Rot um. Die leicht lösliche Diazoverbindung bildet mit β-Naphthol einen fuchsinroten Farbstoff.

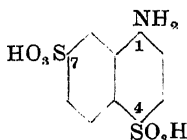
Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

1-Naphthylamin-3.6-disulfosäure.
(Freundsche Säure.)

NH_2 1
HO_3S 6 3 SO_3H

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Das saure Na-Salz (Nadeln) und das Ca-Salz (Blättchen) sind in Wasser leicht löslich und zeigen eine schwach blaue Fluorescenz. Die Diazoverbindung kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem blauroten Farbstoff.

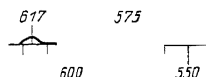
Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

1-Naphthylamin-3.8-disulfosäure.
(ε-Säure.)

HO_3S NH_2 8 1
3 SO_3H

Die Säure bildet farblose, glänzende Schüppchen, welche in heißem Wasser sehr leicht löslich sind. Das saure Na-Salz (Nadeln) ist in Wasser ziemlich schwer löslich mit blauer Fluorescenz. Die diazotierte Säure (farblose, schwer lösliche Nadeln) liefert bei der Kombination mit β-Naphthol einen blauroten Farbstoff.

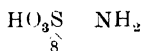
Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

1-Naphthylamin-4.7-disulfosäure.

(Dahlsche Säure III.)

Die Säure krystallisiert aus Wasser in kleinen, rosettenförmig gruppierten oder verfilzten Nadeln. Die Na- und K-Salze sind leicht löslich in Wasser, ihre Lösungen fluorescieren schwach blau. Mit Salpetersäure gekocht entsteht ein gelber Farbstoff: das Naphtholgelb S (nach Armstrong und Wynne). Die Diazoverbindung ist ein gelber, stärkekleisterartiger Brei, er kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem roten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung:

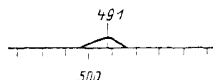
Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

1-Naphthylamin-4.8-disulfosäure.

(α-Naphthylamindisulfosäure S.)

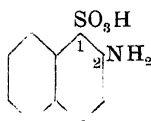
HO_3S NH_2
8
SO_3H

Das saure Na-Salz bildet lange Prismen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind. Die wässerige Lösung der Salze zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Die Diazoverbindung kuppelt mit β-Naphthol zu einem blauroten Farbstoff.

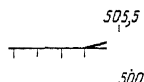
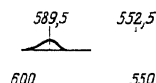
Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

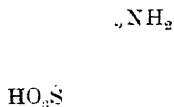
550 500

2-Naphthylamin-1-sulfosäure.

(Tobias-Säure.)

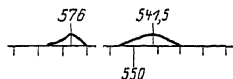
SO_3H
1 2 NH_2

Die Säure bildet wasserfreie Krystallblättchen (aus der heißen Lösung ihrer Salze durch Säure gefällt) oder wasserhaltige Nadeln (aus verdünnten Lösungen), sie ist in kaltem Wasser schwer löslich. Die Lösung der reinen Salze fluoresciert nicht. Die Diazoverbindung ist nahezu unlöslich in Wasser und scheidet sich in schwefelgelben Krystallen aus. Sie kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem sehr schwer löslichen, roten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

2-Naphthylamin-5-sulfosäure.

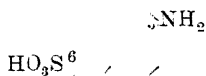
NH_2

HO_3S

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem etwas leichter löslich. Sie bildet lange, feine, weiße Nadeln. Die Lösung ihrer Salze fluoresciert rotblau. Die Salze sind in Wasser leicht löslich. Die Diazoverbindung ist ein gelbgrünes, krystallinisches Pulver und kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem orangeroten Farbstoff.

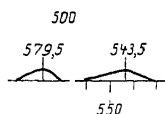
Spektrum in wässeriger Lösung: 492,5 — 500

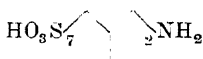
Spektrum in schwefelsaurer Lösung: 576 — 541,5 — 550

2-Naphthylamin-6-sulfosäure.
(Brönner-Säure.)

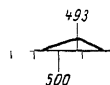
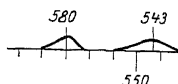
NH_2

HO_3S 6

Seidenglänzende Blätter oder Schuppen. Die Säure ist in Wasser viel schwerer löslich als die 2.8-Säure. Die Salze sind silberglänzend und meist schwer löslich, ihre wässerigen Lösungen fluorescieren blau. Die gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung kuppelt mit β-Naphthol zu einem scharlachroten Farbstoff.

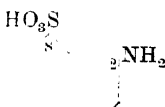
Spektrum in wässeriger Lösung: 494 — 500

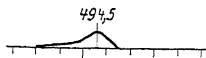
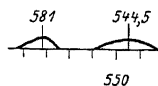
Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

2-Naphthylamin-7-sulfosäure.
(Amido-F- (oder -δ-) Säure.)

HO_3S 7 — 2 NH_2

Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). In lauwarmem Wasser leichter löslich als die Brönner-Säure. Das Ca-Salz krystallisiert mit 6 Mol. H_2O in blau fluorescierenden Blättchen. Die Lösungen der Salze fluorescieren rotviolett. Die Diazoverbindung stellt ein grobkrystallines, orangerotes Pulver dar, welches sich mit β-Naphthol zu einem scharlachroten Farbstoff kombiniert.

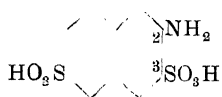
Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung: 580 — 543 — 550

2-Naphthylamin-8-sulfosäure.

HO_3S 8

2 NH_2

Nädelchen oder Prismen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau. Sie liefert mit Diazoverbindungen keine Azofarbstoffe. Mit β-Naphthol kombiniert sich der grüngelbe, schwer lösliche Diazokörper zu einem scharlachroten Farbstoff.

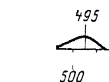
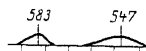
Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

2-Naphthylamin-3.6-disulfosäure.

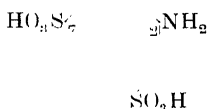
(Amino-R-Säure.)

NH_2 (2), SO_3H (3), HO_3S

In Wasser ziemlich schwer löslich, ihre Salze zeigen eine violettblaue Fluorescenz. Mit chloriertem Pyridin entsteht eine orangerote Färbung. Die Säure kombiniert sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen. Der schwer lösliche Diazokörper bildet hellgelbe Nädelchen und kuppelt mit β-Naphthol zu einem blauroten Farbstoff.

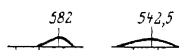
Spektrum in wässeriger Lösung: 493,5; 500

Mit R-Salz entsteht ein fuchsinroter Farbstoff:

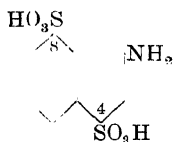
Spektrum in wässeriger Lösung: 495; 500

Spektrum in schwefelsaurer Lösung: 583; 547

2-Naphthylamin-4.7-disulfosäure.

HO_3S (7), NH_2 (2), SO_3H

Das saure Na-Salz bildet weiße, verfilzte Nädelchen (aus heißem Wasser). Die Lösungen der Salze fluorescieren stark rotblau. Die mäßig lösliche Diazoverbindung (gelbe Nädelchen) kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem orangeroten Farbstoff.

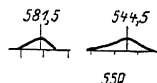
Spektrum in wässeriger Lösung: 495,5

Spektrum in schwefelsaurer Lösung: 582; 542,5

2-Naphthylamin-4.8-disulfosäure.

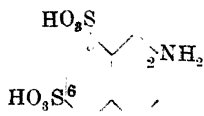
(Säure IV.)

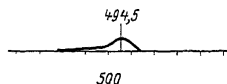
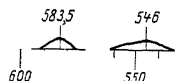
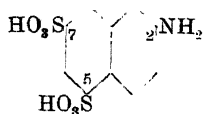
HO_3S (8), NH_2, SO_3H (4)

Konzentrisch gruppierte Prismen, in Alkalien mit tiefblauer Fluorescenz löslich. Das saure Na-Salz bildet Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer löslich sind. Die Diazoverbindung bildet schwach gelbliche Nädelchen, die ziemlich schwer löslich sind; sie kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem scharlachroten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung: 492; 500

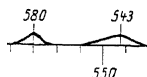
Spektrum in schwefelsaurer Lösung: 581,5; 544,5; 550

2-Naphthylamin-6.8-disulfosäure.

(Amino-G-Säure.)

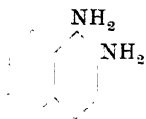
HO_3S NH_2 HO_3S

In Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Das Ca- und das Ba-Salz sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen zeigen eine tiefblaue Fluorescenz. Mit Diazoverbindungen bildet die Säure keine Azofarbstoffe. Die diazotierte Säure hingegen kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem blauroten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

2-Naphthylamin-5.7-disulfosäure.

Die Säure krystallisiert mit 5 Mol. H_2O in glänzenden Blättchen (aus Wasser) und in langen Nadeln (aus salzsauren Lösungen). Die Lösung der reinen Salze zeigt grüne Fluorescenz. Die Diazoverbindung kombiniert sich mit β-Naphthol zu einem blauroten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in schwefelsaurer Lösung:

Naphthylendiamine und deren Sulfosäuren.

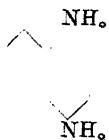
1.2-Diamidonaphthalin.

(o-Naphthylendiamin.)

Weiße silberglänzende Blättchen (aus heißem Wasser), in Alkohol und Äther leicht löslich, empfindlich gegen Oxydationsmittel. Smp. 95°. Das salzsaure Salz löst sich in warmem Wasser leicht und wird durch Salzsäure in feinen weißen Nädelchen wieder abgeschieden. Die Diacetylverbindung bildet Nadeln vom Smp. 234°.

Phenanthrenchinon bildet ein in konz. Schwefelsäure mit schwärzlich-violetter Farbe lösliches Azin.

1.4-Diamidonaphthalin.

(p-Naphthylendiamin.)

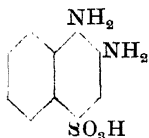
NH_2 NH_2

Weiße, luftempfindliche Nadeln, von brennendem Geschmack. Smp. 120°. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Äther. Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich löslich, in Salzsäure und in Alkohol fast unlöslich.

Oxydation mit Chromsäure, Ferrichlorid und salpetriger Säure führt zum α-Naphthochinon.

Die Diacetylverbindung schmilzt bei ca. 304°.

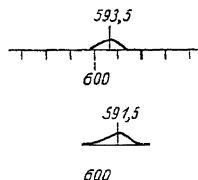
1.2-Naphthylendiamin-4-sulfosäure.

(Amido-Naphthionsäure.)

NH_2 NH_2 SO_3H

Weiße bis rötliche Nädelchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier langsam schwach grünlich-braun, mit Salzsäure hell-rosa. Die Lösung in Ammoniak zeigt die identischen Reaktionen. Ferrichlorid ergibt eine mattgrüne Färbung. (Grieß.)

Phenanthrenchinon bildet eine in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe lösliche Azinsulfosäure.

Die Kalischmelze der Naphthophenanthrazinsulfosäure liefert das zugehörige Eurhodol, das sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

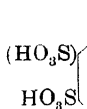
NH_2 NH_2 SO_3H

1.2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure.

(Amido-Laurent-Säure.)

Ist identisch mit der 1-Amido-2.5-naphthylaminsulfosäure!

1.4-Naphthylendiamin-6- (bzw. 7-) sulfosäure.

(Amido-Cleve-Säure.)

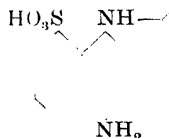
NH_2 (HO_3S) HO_3S NH_2

Schwach rötliches Krystallpulver. In kaltem Wasser schwer löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grünlichgelb mit violettem Rand, mit Salzsäure farblos mit rotem Rand. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier zuerst grünlichgelb, dann grauviolett, mit Salzsäure ziegelrot.

Ferrichlorid erzeugt momentan eine schmutziggrüne Färbung, die bald darauf in braunrot übergeht.

Phenanthrenchinon liefert kein Chinoxalin im Gegensatz zu den o-Naphthylendiaminsulfosäuren.

4-Amido-1-phenylnaphthylamin-8-sulfosäure.

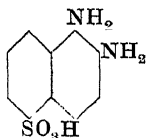
(Amidophenylperisäure.)

HO_3S NH— NH_2

Grünes Pulver. In kaltem Wasser etwas löslich mit gelb grüner Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure entsteht ein farbloser Fleck mit violettem Rand! Die Lösung in Ammoniak zeigt die identischen Reaktionen.

Ferrichlorid ergibt eine anfangs rotbraune, dann graubraun werdende Färbung.

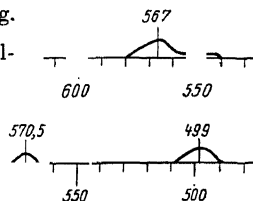
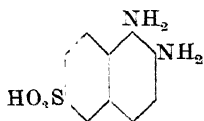
Diazotierung in mineralsaurer Lösung. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung zu einem braunen Farbstoff, der Wolle in lachsbrauner Nuance färbt (alkaliunecht) Die Farbstofflösung mit überschüssiger konz. Schwefelsäure versetzt ergibt eine blaurote Farbe.

561,5 — 550

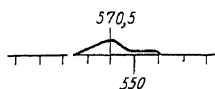
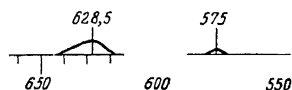
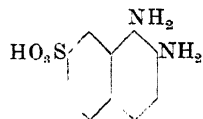
1.2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure.

Hellbraune bis hellviolette rhombische Blättchen. Schwerlöslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier bräunlichgelb mit grünem Rand, mit Salzsäure dunkelgelb. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure dunkelgelb mit grünem Rand.

Ferrichlorid erzeugt sofort eine tiefsmaragdgrüne Färbung.

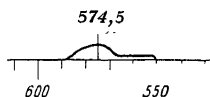
Phenanthrenchinon bildet ein Azin, das sich in konz. Schwefelsäure violett löst.

Die Naphthophenanthrazinsulfosäure der Kalischmelze unterworfen ergibt ein in konz. Schwefelsäure sich schwärzlichviolett lösendes Eurhodol.

1.2-Naphthylendiamin-6-sulfosäure.

Hellbräunliche feine Nädelchen. Sehr schwer löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier rotbraun, mit Salzsäure orangebraun. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier hellbraun, mit Salzsäure orange mit violettem Rand.

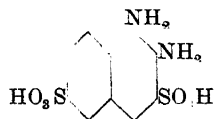
Ferrichlorid erzeugt ein lebhaftes Saftgrün.

Phenanthrenchinon bildet eine in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe lösliche Azinsulfosäure.

Die Kalischmelze der Naphthophenanthrazinsulfosäure liefert das zugehörige Eurhodol, das sich in konz. Schwefelsäure mit rein ultramarinblauer Farbe löst.

1.2-Naphthylendiamin-7-sulfosäure.

Hellgraues Pulver. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Die natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier hellbraun, mit Salzsäure orangebraun. Die ammoniakalische Lösung wird auf Filterpapier hellbraun, mit Salzsäure hellrosa mit bläulichrotem Rand.

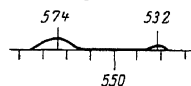
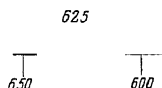
Ferrichlorid erzeugt eine olivgrüne Färbung.

Phenanthrenchinon bildet eine in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösliche Azinsulfosäure.

Die Kalischmelze der Naphthophenanthrazinsulfosäure liefert das zugehörige Eurhodol, das sich in konz. Schwefelsäure mit rein violetter Farbe löst.

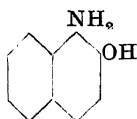
1.2-Naphthylendiamin-3.6-disulfosäure.

(Amido-R-Säure.)

Bräunliches Krystallpulver. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier hellgelb-mit Salzsäure farblos mit braunem Rand. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier hellgelb, mit Salzsäure rotviolett.

Ferrichlorid erzeugt eine tiefsmaragdgrüne Färbung.

Phenanthrenchinon bildet eine in konz. Schwefelsäure mit blaufuchsinroter Farbe lösliche Azinsulfosäure.

Die Kalischmelze der Naphthophenanthrazindisulfosäure liefert das zugehörige Eurhodol, das sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löst.

Amidonaphthole und deren Sulfosäuren.

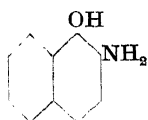
1-Amido-2-oxynaphthalin.

(Amido-β-naphthol.)

Weiße Krystallblätter. In siedendem Wasser schwer löslich, in Äther ziemlich schwer. Das salzsaure Salz krystallisiert in weißen, luftempfindlichen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Lösung des Amidonaphthols in Ammoniak ist gelb, beim Schütteln mit Luft wird sie rasch dunkelbraun (Unterschied von 2-Amido-1-naphthol).

Oxydation mit Chromsäuregemisch, Ferrichlorid oder salpetriger Säure führt zum β-Naphthochinon.

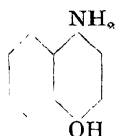
Das Pikrat ist ein gelber Niederschlag, der bei 109—110° schmilzt.

2-Amido-1-oxynaphthalin.

(Amido-α-naphthol.)

Das salzsaure Salz krystallisiert in weißen Blättchen, die luftempfindlich und in Salzsäure schwer löslich sind. Die Lösung in Ammoniak färbt sich beim Schütteln mit Luft grün, dabei scheiden sich auf der Oberfläche violette, metallglänzende Häute von β-Naphthochinonimid aus (*Liebermann*).

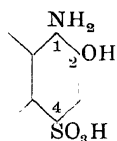
Oxydation mit Chromsäure oder Ferrichlorid liefert kein β-Naphthochinon, sondern einen gelbbraunen Körper, der Di-β-Naphthochinon darstellt.

1-Amido-4-oxynaphthalin.

(Amido-α-naphthol.)

Weiße luftempfindliche Nadeln. Das salzsaure Salz bildet in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche Nadeln, die in feuchtem Zustande luftempfindlich sind.

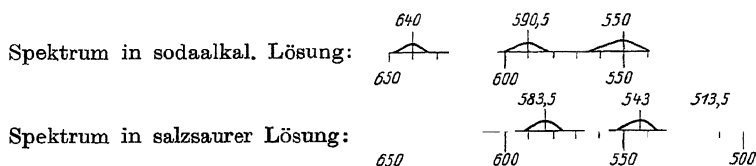
Oxydationsmittel (wie Chromsäure, Ferrichlorid usw.) führen das salzsaure Salz quantitativ in α-Naphthochinon über.

Mit Chlorkalk und verd. Salzsäure entsteht bei 0° 1.4-Naphthochinonchlorimid.

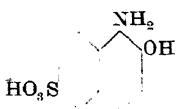
1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure.

Weißes bis schwach rötliches Pulver. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Na-Bisulfitlösung. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier dunkelbraun, mit Salzsäure erst orangebraun, dann violett werdend mit orangebraunem Rand. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier gelbbraun, mit Salzsäure sofort violett mit orangebraunem Rand.

Eisenchlorid erzeugt keine charakteristische Färbung. Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung schon in der Kälte zu einem violettschwarzen Farbstoff.

Spektrum in sodaalkal. Lösung:

Spektrum in salzsaurer Lösung:

Starke Salpetersäure (20%) oxydiert zur β-Naphthochinonsulfosäure (K-Salz: gelbe Nädelchen). Das K-Salz in wässeriger Lösung mit Anilin versetzt ergibt einen zinnoberroten Niederschlag von Anilido-Naphthochinon (aus Alkohol umkrystallisiert, Smp. 265°).

1-Amido-2-naphthol-6-sulfosäure.
(Amido-Schäffersäure.)

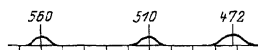
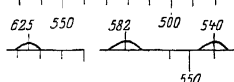
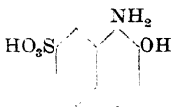
NH_2 OH HO_3S

Weiße Krystallnadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier olive- bis blaugrün, mit Salzsäure orange. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rotbraun, mit Salzsäure violett.

Die Säure kuppelt mit Diazokomponenten (wie Tetrazostilbendisulfosäure, Brönnersäure usw.) zu einem rotvioletten Farbstoff.

Oxydation mit Salpetersäure, Brom usw. führt zur Bildung der β-Naphthochinonmonosulfosäure.

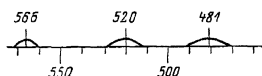
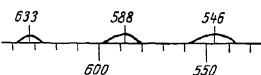
Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupferchlorid.

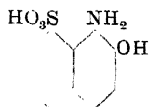
Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kälte sofort mit rotvioletter Farbe.

1-Amido-2-naphthol-7-sulfosäure.
(Amido-F-Säure.)

Meist etwas rötlich gefärbte Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als die Amido-Schäffer-Säure.

Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier olivegrün, mit Salzsäure blaßviolett. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier gelbbraun, mit Salzsäure entfärbt.

Die Säure ist weniger kuppelungsfähig mit Diazokomponenten als die Amido-Schäffer-Säure, so kuppelt z. B. Brönner-Säure nicht mehr.

Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupferchlorid. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kälte sofort mit rotvioletter Farbe.

Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in ammoniakal. Lösung:

1-Amido-2-naphthol-8-sulfosäure.
(Amidocroceïnsäure.)

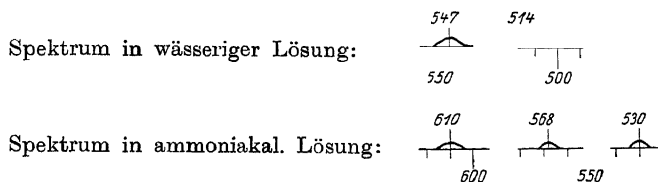
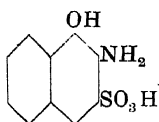
HO_3S NH_2 OH

Leicht bräunlich gefärbte, lanzettförmige Nädelchen (aus Na-Sulfit). Sehr schwer löslich.

Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier dunkelbraun, mit Salzsäure entfärbt. Beim Erhitzen in einer 50%igen Essigsäurelösung mit p-Nitrosodimethylanilin bildet sich ein charakteristischer violetter Farbstoff.

Mit Diazokomponenten tritt keine Reaktion ein.

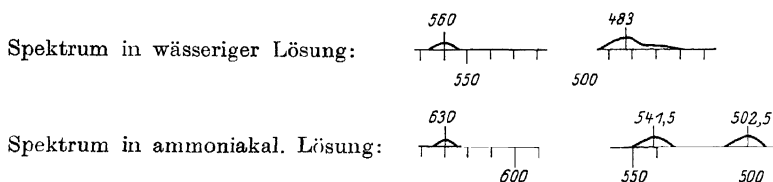
Diazotierung in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupferchlorid. Resorcin kuppelt nur in natronalkalischer Lösung beim Erwärmen zu einem blauroten Farbstoff.

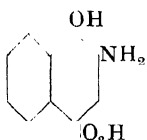
Spektrum in wässeriger Lösung: 547 514 — 550 500

Spektrum in ammoniakal. Lösung: 610 568 530 — 600 550

2-Amido-1-naphthol-3-sulfosäure.

Farblose bis schwachrötlich gefärbte Nädelchen. Schwer löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grünlichgelb, Salzsäure erzeugt einen rosaroten Fleck. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier dunkelgrün, mit Salzsäure entsteht ein rotbrauner Fleck.

Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt erst in der Hitze in natronalkalischer Lösung zu einem blauvioletten Farbstoff.

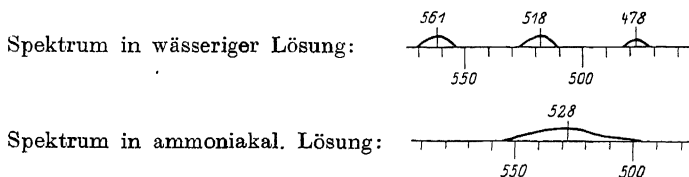
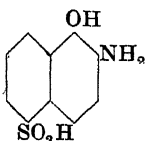
Spektrum in wässeriger Lösung: 560 483 — 550 500

Spektrum in ammoniakal. Lösung: 630 541,5 502,5 — 600 550 500

2-Amido-1-naphthol-4-sulfosäure.

(Amido-Nevile-Winthersäure.)

Farblose bis schwach violette Nadeln. Schwer löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier blaugrün, mit Salzsäure orange. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier erst grün, dann violettschwarz, mit Salzsäure orange. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht β-Naphthochinonsulfosäure (*Witt*).

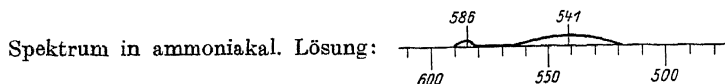
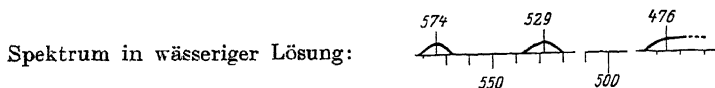
Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kälte mit fuchsinroter Farbe.

Spektrum in wässeriger Lösung: 561 518 478 — 550 500

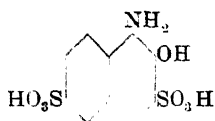
Spektrum in ammoniakal. Lösung: 528 — 550 500

2-Amido-1-naphthol-5-sulfosäure.

Farblose Kristallblättchen. Schwer löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure rosarot. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure orange. Eisenchlorid erzeugt in neutraler Lösung eine gelblichgrüne Färbung.

Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupferchlorid. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kälte sofort mit tiefblauroter Farbe.

Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in ammoniakal. Lösung:

1-Amido-2-naphthol-3.6-disulfosäure.

(Amido-R-Säure.)

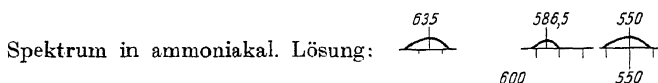
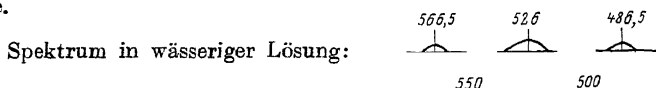
NH_2 OH HO_3S SO_3H

Feine, weiße Nadeln. In Wasser leicht löslich, beim Erwärmen Zersetzung. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grüngelb, mit Salzsäure hellrosa. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure hellviolett.

Die Amido-R-Säure kuppelt nicht mit Diazoverbindungen.

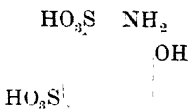
Diazotierung sowohl mineralsauer als auch in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung in der Kälte mit tiefblauer Farbe.

Spektrum in wässeriger Lösung:

566,5 526 486,5
550 500

Spektrum in ammoniakal. Lösung:

1-Amido-2-naphthol-6.8-disulfosäure.

(Amido-G-Säure.)

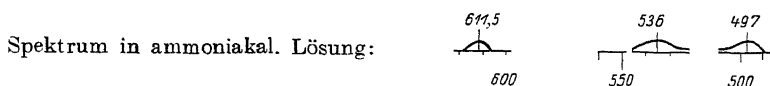
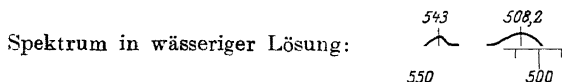
HO_3S NH_2 OH HO_3S

Schneeweiße Prismen und verästelte Gebilde. Leicht löslich, ohne merkliche Zersetzung beim Erwärmen. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier dunkelviolett, mit Salzsäure gelblich mit orangerotem Rand. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier erst grünlichgelb, dann rötlichbraun, mit Salzsäure orange mit violettem Rand.

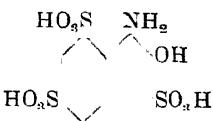
Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupferchlorid. Resorcin kuppelt nur in natronalkalischer Lösung beim Erwärmen zu einem schwärzlichvioletten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung:

543 508,2
550 500

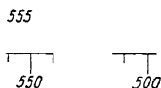
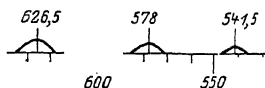
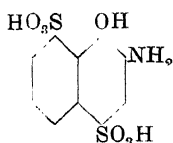
Spektrum in ammoniakal. Lösung:

611,5 536 497
600 550 500

1-Amido-2-naphthol-3.6.8-trisulfosäure.

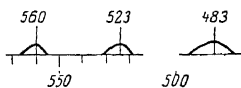
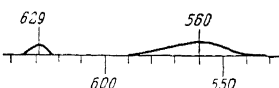
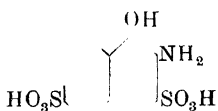
HO_3S NH_2 OH HO_3S SO_3H

Hellgelbes Krystallpulver. Leicht löslich, ohne merkliche Zersetzung beim Erwärmen. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier bräunlichgelb, mit Salzsäure entfärbt. Die Lösung in Ammoniak zeigt die identischen Reaktionen. Diazoverbindungen kuppeln nicht.

Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung erst beim Erwärmen zu einem violettroten Farbstoff.

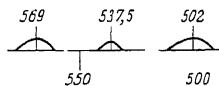
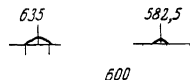
Spektrum in wässeriger Lösung: 555 — 550 — 500

Spektrum in ammoniakal. Lösung: 626,5 — 578 — 541,5 — 600 — 550

2-Amido-1-Naphthol-4.8-Disulfosäure.

Hellviolettes Krystallpulver. Leichtlöslich, beim Erwärmen geringe Zersetzung. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier zuerst grün, dann braun, mit Salzsäure rot. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier braun, mit Salzsäure rot. Diazoverbindungen kuppeln nicht.

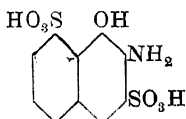
Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung sofort mit dunkelvioletter Farbe.

Spektrum in wässeriger Lösung: 560 — 523 — 483 — 550 — 500

Spektrum in ammoniakal. Lösung: 629 — 560 — 600 — 550

2-Amido-1-naphthol-3.6-disulfosäure.

Weißes lockeres Pulver. In kaltem Wasser wenig löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier grünlichgelb, mit Salzsäure entfärbt. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier zuerst grün, dann graugrün, mit Salzsäure rosarot.

Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung sofort mit blauroter Farbe.

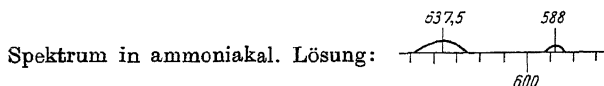
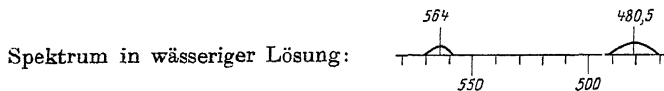
Spektrum in wässeriger Lösung: 569 — 537,5 — 502 — 550 — 500

Spektrum in ammoniakal. Lösung: 635 — 582,5 — 600

2-Amido-1-naphthol-3.8-disulfosäure.

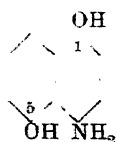
(Amido-ε-Säure.)

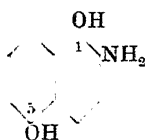
HO$_3$S OH NH$_2$ SO$_3$H

Lange farblose Nadeln (aus Wasser). In kaltem Wasser etwas löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier gelb, mit Salzsäure rosarot. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier hellgelb, mit Salzsäure rosarot.

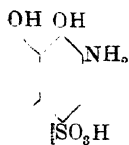
Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung erst beim Erwärmen zu einem blauroten Farbstoff.

Spektrum in wässeriger Lösung:

Spektrum in ammoniakal. Lösung:

Amido-dioxy-naphthaline und deren Sulfosäuren.

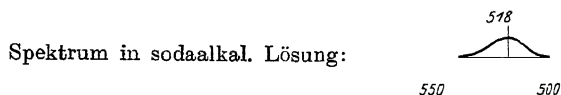
4-Amido-1.5-dioxynaphthalin [1]).

Erhalten durch Reduktion des 4-Benzolazo-1.5-dioxynaphthalins. Das salzsaure Salz bildet schwach bräunlichgelbe Nadeln und gibt mit Eisenchlorid in neutraler wässeriger Lösung eine rote Färbung, die bald braungelb wird. In saurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, tritt keine Rotfärbung ein, dabei färbt sich die Lösung dunkelgelb und scheidet gelbe Nädelchen ab. (Unterschied vom 2-Amido-1.5-dioxynaphthalin.)

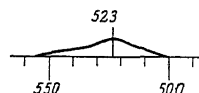
2-Amido-1.5-dioxynaphthalin [1])

Erhalten durch Reduktion des 2-Nitroso-1.5-dioxynaphthalins oder des Diamantschwarz PV (By.). Das Zinndoppelsalz krystallisiert in schönen farblosen Nadeln. Die verdünnte Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, die alsbald braun und bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid rotbraun wird, wobei sich tiefrote Nadeln abscheiden. Diese Reaktion findet auch in stark saurer Lösung statt.

2-Amido-1.8-dioxynaphthalin-4-sulfosäure.

Graues Pulver. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier ziegelrot bis violettrot, mit Salzsäure braungelb. Die Lösung im Ammoniak wird auf Filterpapier zuerst grauviolett, dann dunkelgrün, mit Salzsäure dunkelviolett.

Ferrichlorid erzeugt eine rotbraune, dann schwarzviolett werdende Färbung.

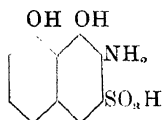
Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in natronalkalischer Lösung in der Wärme zu einem tiefblauen Farbstoff.

Spektrum in sodaalkal. Lösung:

Spektrum in salzsaurer Lösung: Bräunung.

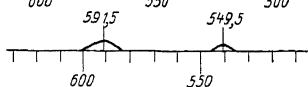
Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure führt zur Chinonsulfosäure. Die wässerige Lösung des braunen Na-Salzes wird mit Soda bläulichrot.

[1]) *O. Fischer* und *Rauer*: J. pr. Ch. 94. 1 (1916).

2-Amido-1.8-dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure.

(Amido-Chromotropsäure.)

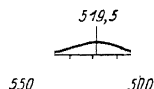
OH OH
NH_2
SO_3H

Weißes Pulver. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier tieforange, mit Salzsäure tiefgelb. Die Lösung in Ammoniak zeigt die identischen Reaktionen. Durch Oxydation mit Braunstein entsteht eine rotviolette Färbung.

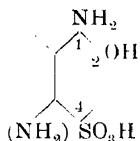
Ferrichlorid ergibt eine rotbraune Färbung.

Diazotierung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat. Resorcin kuppelt in sodaalkalischer Lösung beim Erwärmen zu einem lebhaften blauen Farbstoff.

Spektrum in sodaalkal. Lösung:

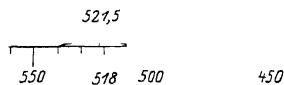
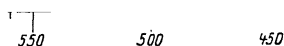
Spektrum in salzsaurer Lösung:

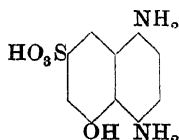
Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure führt zur Chinonsulfosäure. Die wässerige Lösung des gelbbraunen Na-Salzes wird mit Soda rot.

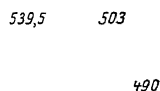
519,5
550 500

Di- und Triamidonaphtholsulfosäuren.

(5).1-Diamido-2-naphthol-4-sulfosäure.

Gelblichweißes Pulver, das an der Luft leicht unter Grünfärbung oxydiert wird. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier erst dunkelbraun, dann rasch schwärzlichviolett, mit Salzsäure rötlichbraun. Die Lösung in Ammoniak wird erst bräunlichgrün, dann graubraun, mit Salzsäure erst grün, dann rötlichbraun.

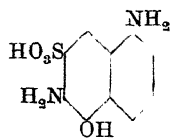
Eisenchlorid erzeugt auch in saurer Lösung eine tiefblaue Färbung. Diazotierung in mineralsaurer Lösung. α-Naphthol kuppelt in natronalkalischer Lösung mit tief bläulichroter Farbe.

Spektrum in natronalkal. Lösung: 521,5 — 550 518 500 450

Spektrum in salzsaurer Lösung: 550 500 450

Durch Oxydation mit Braunstein erhält man in der Kälte sofort eine tiefblaue Färbung.

4-Amido-M-säure.

Leichtlöslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier hellbraun bis rosa, Salzsäure erzeugt einen gelbgrünen Fleck. Manganschlamm erzeugt in der Wärme ein dunkles Rot mit dem Spektrum

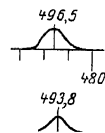
539,5 503
490

Salpetrige Säure oxydiert zu Chinon. Mit alkalischer Resorcinlösung entsteht zwar eine Braunrotfärbung, die aber beim Ansäuern wieder verschwindet.

6-Amido-M-säure.

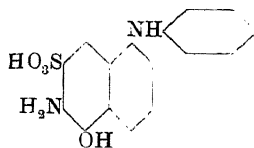
NH_2 / HO_3S / H_2N / OH

Schwer lösliches, in feinen Nädelchen krystallisierendes Pulver. Die Lösung in Ammoniak ist rot mit stark grüner Fluorescenz, auf Filterpapier rosa bis schmutzigrot, Salzsäure erzeugt einen blauen Fleck. Die Säure läßt sich diazotieren und bildet mit R-Salz in sodaalkalischer Lösung einen Farbstoff mit dem Absorptionsspektrum in verdünnter schwefelsaurer Lösung

496,5 — 480

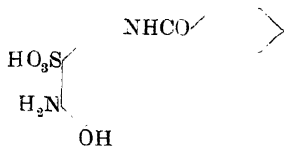
mit Phenyl-J-säure

493,8 — 480

Oxydationsmittel bewirken eine Farbänderung über Blau in dunkel Gelbgrün.

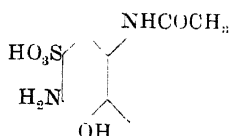
6-Amido-1-phenyl-M-säure.

NH / HO_3S / H_2N / OH

Heiß leicht, kalt schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak auf Filterpapier ist grüngelb bis lila, Salzsäure erzeugt einen grünblauen Fleck. Die Lösung in Natriumacetat wird an der Luft violett. Das Spektrum ist aber trübe. Mit Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, entsteht Blau mit Grün als Zwischenstufe.

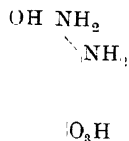
6-Amido-1-benzoyl-M-säure.

NHCO / HO_3S / H_2N / OH

Mikrokrystallin, schwer löslich. Die alkalische Lösung fluoresciert nicht und ist grüngelb. Durch Verseifen entsteht die 6-Amido-M-säure. Die Lösung in konzentrierter Salpetersäure ist tiefrot.

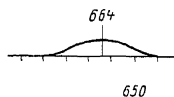
6-Amido-1-acetyl-M-säure.

$NHCOCH_3$ / HO_3S / H_2N / OH

Heiß leicht löslich, fällt in der Kälte wieder aus. Die Lösung in Alkali ist grüngelb. Mit Oxydationsmitteln entsteht ein dunkles Olive. Die Säure wird am besten durch Verseifen und Charakterisieren der entstehenden Produkte identifiziert.

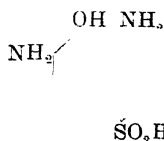
2-Amido-S-säure.

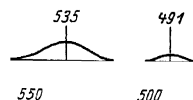
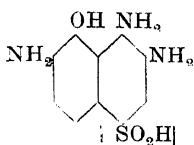
OH NH_2 / NH_2 / SO_3H

Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier allmählich schwarzviolett, Salzsäure erzeugt einen hellblauen Fleck mit gelbem Rand. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier sehr langsam violett.

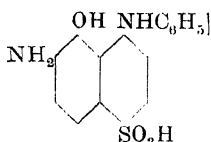
Phenanthrazin kräftig gelb, färbt Wolle säure- und alkaliecht. Die Lösung in Schwefelsäure ist blau.

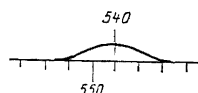
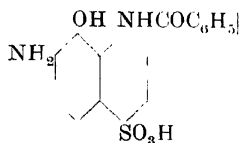
Spektrum der Lösung in Schwefelsäure: 664 — 650

Mit salpetriger Säure entsteht kein Azimid.

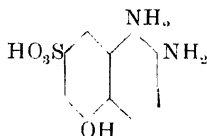
7-Amido-S-säure.

OH NH_2 / NH_2 / SO_3H

Leicht löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rotorange, Salzsäure erzeugt einen ultramarinblauen Fleck. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier blaugrün, der Rand violett. Mit Salzsäure entsteht ein intensiv blauer Fleck.

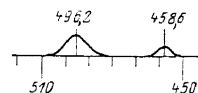
Absorptionsspektrum der oxydierten Lösung: 535 — 550; 491 — 500

Diamido-S-säure.

Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rasch violett, mit Salzsäure entsteht ein grünblauer Fleck. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier schmutzigblau mit reinblauem Rand, mit Salzsäure entsteht ein heller violetter Fleck. Die Lösung in Salpetersäure ist zuerst grünblau und geht langsam über Blaugrün nach Grün und Gelb.

Amido-Phenyl-S-säure.

Leicht löslich. Verharzt langsam. Die Lösung in Na-Acetat färbt sich an der Luft violett.

Spektrum der oxydierten Lösung:

Amido-Benzoyl-S-säure.

Ziemlich schwer löslich, gelb. Verseifung durch 5 stündiges Kochen mit 10%iger Schwefelsäure, Nachweis von Benzoesäure und 7-Amido-S-säure.

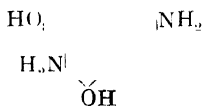
1-Amido-J-säure.

Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rosa bis braun, Salzsäure erzeugt einen lila Fleck mit gelbem Rand.

Phenanthrazin gelb, wird mit verd. Mineralsäure rot. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünblau.

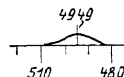
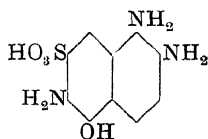
Spektrum dieser Lösung:

Mit verdünntem Eisenchlorid wird die Säure zu einem gelbstichigen Grün oxydiert.

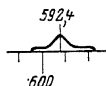
Spektrum der Oxydationslösung:

6-Amido-J-säure.

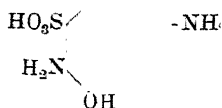
HO NH₂
H₂N
OH

Schwerlöslich mit schwach blauer Fluorescenz. Die ammoniakalische Lösung fluoresciert grün und wird auf Filterpapier hellgrün bis braun, Salzsäure erzeugt einen oliven Fleck mit schwarzem Rand. Verdünntes Eisenchlorid ergibt ein Blaurot mit dem Spektrum:

494,9
510 480

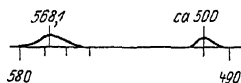
Die Lösung in Na-Acetat wird rot.

1.6-Diamido-J-säure.

Ziemlich schwer löslich. Sehr reaktionsfähig. Die ammoniakalische Lösung fluoresciert sehr stark grün, auf Filterpapier wird sie rot, mit Salzsäure getupft entsteht ein tiefblauer Fleck. Mit starker Lauge entsteht beim Kochen ein intentives Blau.

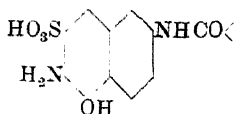
Spektrum dieser Lösung: 592,4 600

Nitrosodimethylanilin ergibt ebenfalls ein Blau mit dem Spektrum:

6-Amido-2-phenyl-J-säure.

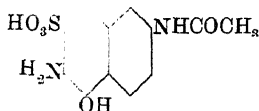
HO_3S -NH H_2N OH

Ziemlich schwer löslich mit schwach grüner Fluorescenz und roter Farbe. Die Lösung in Ammoniak ist auf Filterpapier kirschrot bis braunrot, Salzsäure erzeugt einen blauen Fleck.

Oxydationsmittel ergeben Violett.

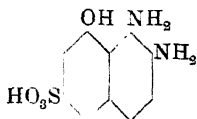
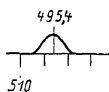
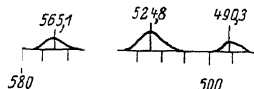
Spektrum der oxydierten Lösung: 568,1 ca 500 580 490

6-Amido-2-benzoyl-J-säure.

HO_3S NHCO H_2N OH

Schwer löslich. Hellgelbes Pulver. Die alkalische Lösung ist gelb mit grünem Stich, ändert sich nicht an der Luft. Salpetrige Säure wirkt oxydierend.

Wird nachgewiesen durch Verseifen in 10%iger Schwefelsäure, wobei Benzoesäure und 6-Amido-J-säure entstehen.

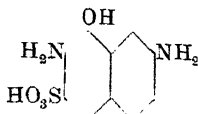
6-Amido-2-acetyl-J-säure.

In der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze leicht löslich, ohne Fluorescenz. Sie entsteht auch durch die saure Reduktion, d. h. wird während derselben nicht verseift, wohl aber durch Kochen mit Schwefelsäure. Nachweis der 6-Amido-J-säure und der Essigsäure. Von Oxydationsmitteln bewirkt konzentrierte Salpetersäure Naphthochinonbildung.

1-Amido-γ-Säure.

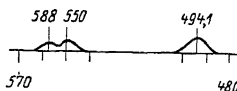
OH NH_2 NH_2 HO_3S

Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak ist auf Filterpapier rot bis violett, mit Salzsäure entsteht ein gelber Fleck mit rotem Rand. Die Lösung in Na-Acetat wird an der Luft rot mit dem Spektrum 495,4 510

Mit verdünntem Eisenchlorid entsteht ebenfalls ein Rot mit folgenden Absorptionsbanden 565,1 524,8 490,3 580 500

Das Phenanthrazien ist gelb, färbt auf Baumwolle säure- und alkaliecht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau.

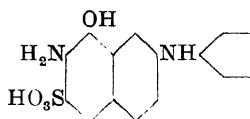
Spektrum dieser Lösung: 613,8 600

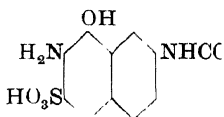
7-Amido-γ-säure.

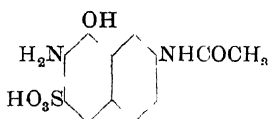
OH H_2N NH_2 HO_3S

Schwerlöslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rot bis braun mit grünem Stich, Salzsäure erzeugt einen grünen Fleck mit blauem Rand.

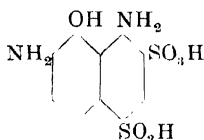
Eisenchlorid bewirkt Blaufärbung.

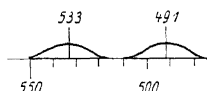
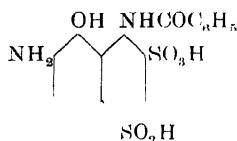
Spektrum dieser Lösung:

Mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht in der Hitze eine tiefviolette Lösung. Die Säure läßt sich nicht diazotieren. Die Lösung in Na-Acetat wird an der Luft violett. 510

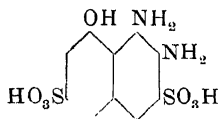
7-Amido-2-phenyl-γ-säure.

Ziemlich schwer lösliches, an der Luft allmählich dunkelgrün werdendes Pulver, gibt mit allen Oxydationsmitteln ein charakteristisches reines Blau, das nach längerem Stehen ausflockt. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier violett mit grünem Rand, Salzsäure erzeugt einen blaugrünen Fleck. Die Lösung in konzentrierter Salpetersäure ist zuerst tiefviolett und geht dann in rotbraun über.

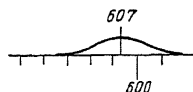
7-Amido-2-benzoyl-γ-säure.

Schwer löslich. Wenig reaktionsfähig, geht durch Verseifen in die 7-Amido-γ-Säure über. Die Lösung in Alkalien ist grünstichig gelb und oxydiert sich nicht an der Luft. Die Säure läßt sich nicht diazotieren.

7-Amido-2-acetyl-γ-säure.

Die Acetylgruppe wird während der sauren Reduktion vollständig abgespalten. Das unverseifte Produkt kann erhalten werden durch Reduktion mit Hydrosulfit. Es zeigt keine charakteristischen Eigenschaften und wird durch Verseifen und Identifizierung der 7-Amido-γ-Säure und der Essigsäure nachgewiesen. In Wasser ziemlich leicht löslich.

7-Amido-SS-säure.

Leicht löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier gelborange; mit Salzsäure entsteht ein blauer Fleck, der lila wird mit rotem Rand. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier braunrot mit rotem Rand.

Spektrum der oxydierten Lösung:

Amido-benzoyl-SS-säure.

Leicht löslich, gelb. Verseifung durch 5 stündiges Kochen mit 10 $^0/_0$ iger Schwefelsäure. Nachweis von Benzoesäure und 7-Amido-SS-Säure.

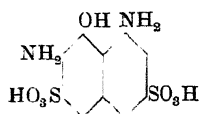
2-Amido-H-säure.

Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier rot, Salzsäure erzeugt einen gelben Fleck mit violettem Rand. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier allmählich violett.

Phenanthrazin kräftig gelb, färbt Wolle säure- und alkaliecht. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau.

Spektrum dieser Lösung: 607 / 600

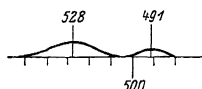
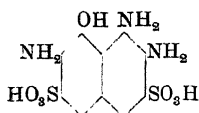
Azimid braunes Pulver, kuppelt in sodaalkalischer Lösung mit Diazobenzol.

Spektrum des Farbstoffs in Wasser: 544 / 506 / 500

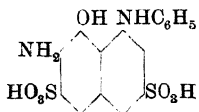
7-Amido-H-säure.

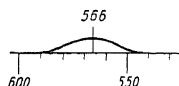
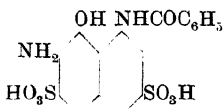
OH NH_2, NH_2, HO_3S, SO_3H

Leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung wird auf Filterpapier braunoliv, dann rot. Salzsäure erzeugt einen hellblauen Fleck mit violettem, später fuchsinrotem Rand. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier blaustichig rot.

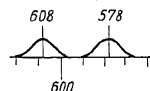
Oxydationsmittel erzeugen eine rotviolette Lösung.

Spektrum des Oxydationsprodukts:

Diamido-H-säure.

Ziemlich leicht löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier blau mit grünem Rand, Salzsäure erzeugt einen schmutzigvioletten Fleck. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier allmählich dunkelblau. Die Lösung in konzertrierter Salpetersäure wird sofort violett, dann rasch grün mit roter Durchsicht, dann rein grün. Nach mehreren Minuten Gelbfärbung.

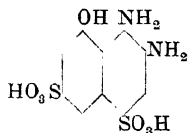
Amido-phenyl-H-säure.

OH NHC_6H_5, NH_2, HO_3S, SO_3H

Leicht löslich. Verharzt auf dem Filter. Die Lösung in Na-Acetat wird an der Luft violett. Dieselbe Färbung erhält man durch Kochen mit Braunstein.

Spektrum der oxydierten Lösung: 566 — 600, 550

Amido-benzoyl-H-säure.

Schwer löslich. Weißes Pulver, alkalische Lösung schwach gelbgrün. In alkalischer Lösung an der Luft sehr beständig. Mit Eisenchlorid keine Farbänderung.

Diazotierung liefert den gelben, schwerlöslichen Diazokörper, der in alkalischer Lösung mit β-Naphthol kuppelt.

Verseifung durch 5stündiges Kochen mit 10%iger Schwefelsäure, Nachweis von Benzoesäure und 7-Amido-H-säure.

2-Amido-K-säure.

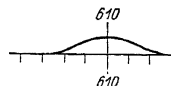
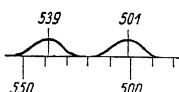
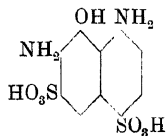
OH NH_2, NH_2, HO_3S, SO_3H

Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier lila mit violettem Rand, Salzsäure erzeugt einen gelben Fleck mit indigoblauem Rand. Die Lösung in Na-Acetat färbt sich auf Filterpapier über grünliche Töne schwarzviolett.

Phenanthrazin kräftig gelb, färbt Wolle säure- und alkaliecht. Die Lösung in Schwefelsäure ist blau.

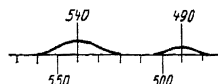
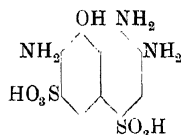
Spektrum dieser Lösung:

Azimid braunes Pulver, kuppelt in sodaalkalischer Lösung mit Diazobenzol.

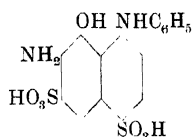
Spektrum des Farbstoffs in Wasser:

OH NH_2 / NH_2 / HO_3S / SO_3H

7-Amido-K-säure.

Schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier braunorange. Salzsäure erzeugt einen indigoblauen Fleck, der lila wird mit violettem Rand. Die Lösung in Na-Acetat wird auf Filterpapier langsam rot.

Spektrum der oxydierten Lösung: 540, 490; 550, 500

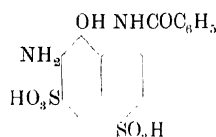
OH NH_2 / NH_2 / NH_2 / HO_3S / SO_3H

Diamido-K-säure.

Sehr schwer löslich. Die Lösung in Ammoniak wird auf Filterpapier violett, mit Salzsäure hell grünblau. Die Säure ist in Na-Acetat schwerlöslich. Auf Filterpapier färbt sich der Auslauf blau.

Die Lösung in Salpetersäure ist rot, erst nach mehreren Minuten verblaßt die Farbe nach Gelb.

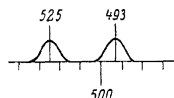
Amido-phenyl-K-säure.

Leicht löslich. Fällt z. T. harzig aus, daneben gelbe Krystalle. Die Lösung ist grünstichig gelb. Die Krystalle verharzen langsam. Die Lösung in Na-Acetat ist ziemlich beständig.

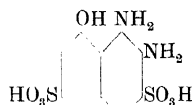
Spektrum des Oxydationsproduktes:

OH $NHCOC_6H_5$ / NH_2 / HO_3S / SO_3H

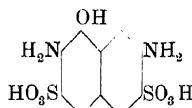
Amido-benzoyl-K-säure.

Ziemlich schwer löslich, schwach gelb. Die Lösung in Na-Acetat ist sehr luftbeständig. Die Lösung der freien Säure gibt in Wasser mit Eisenchlorid Rotfärbung.

Diazotierung liefert schwerlöslichen, zinnoberroten Diazokörper, der mit β-Naphthol zu rotem, unlöslichem Farbstoff kuppelt. Der Farbstoff ist mit blaustichig roter Farbe löslich in Schwefelsäure.

Spektrum der roten Lösung:

Verseifung zu Benzoesäure und 7-Amido-K-säure.

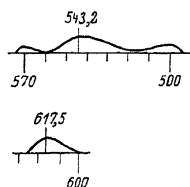
OH NH_2 / NH_2 / HO_3S / SO_3H

1-Amido-RR-säure.

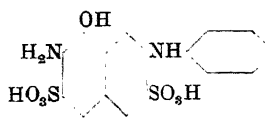
Ist identisch mit der 2-Amido-H-säure!

OH / H_2N / NH_2 / HO_3S / SO_3H

7-Amido-RR-säure.

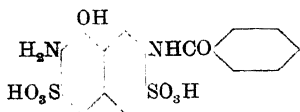
Ziemlich schwer löslich, Bariumsalz schwer löslich und krystallisiert in flachen rhombischen Blättchen. Die Lösung in Ammoniak auf Filterpapier ist rosa bis blau, Salzsäure erzeugt einen blauen Fleck. Die Lösung in Na-Acetat ist rot bis violett mit folgendem Spektrum (verschwommen): 543,2; 570, 500

Mangansuperoxyd erzeugt in der Hitze ebenfalls Violett mit grüner Fluorescenz, mit einem Tropfen Ammoniak schlägt es in Blau um und verblaßt langsam nach Hellgrün.

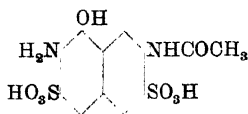
Spektrum der blauen Lösung:

7-Amido-2-phenyl-RR-säure.

OH
H_2N NH
HO_3S SO_3H

Leicht löslich in der Wärme, fällt beim Erkalten aus. Oxydationsmittel erzeugen ein Violett mit Blau und Grün als Zwischenstufen. Die ammoniakalische Lösung ist auf Filterpapier olive bis braun, Salzsäure erzeugt einen stahlblauen Fleck.

7-Amido-2-benzoyl-RR-säure.

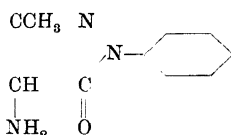
OH
H_2N NHCO
HO_3S SO_3H

Hellgelb, krystallin, in heißem Wasser schwer, in kaltem ziemlich leicht löslich, schwer lösliches saures Bariumsalz. In konzentrierter Salpetersäure violett löslich. Die alkalische Lösung ist grüngelb bis grün auf Filterpapier, Salzsäure erzeugt einen lila Fleck. Durch Verseifen entsteht die 7-Amido-RR-säure.

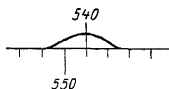
7-Amido-2-acetyl-RR-säure.

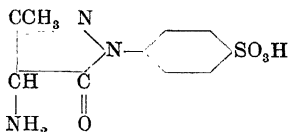
OH
H_2N $NHCOCH_3$
HO_3S SO_3H

Durch die saure Reduktion nicht zu erhalten, die Acetylgruppe wird quantitativ verseift. Das unverseifte Produkt kann erhalten werden durch Reduktion mit Hydrosulfit. Es zeigt wenig charakterische Eigenschaften und wird am besten durch Verseifen und Identifizierung der entstehenden 7-Amido-RR-säure und der Essigsäure nachgewiesen.

Amidopyrazolone.

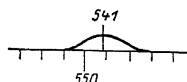
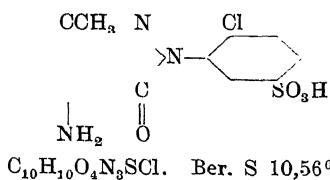
4-Amido-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

CCH_3 N
N—
CH C
NH_2 O

Leicht lösliches Chlorhydrat. Salpetrige Säure oxydiert zur Rubazonsäure; aus Eisessig rote Nadeln vom F. P. 181°. Die Rubazonsäure löst sich in Alkali violett.

Spektrum dieser Lösung: 540 550

4-Amido-1-(4-)-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

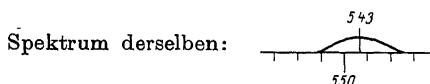
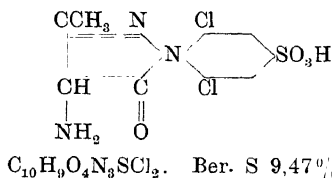
CCH_3 N
N— SO_3H
CH C
NH_2 O

$C_{10}H_{11}O_4N_3S$. Ber. S 11,90%.

Schwer löslich. Die wässerige Lösung der freien Säure wird bei Zusatz von Natriumnitritlösung violett.

Spektrum der violetten Lösung: 541 550

4-Amido-1-(2-Chlor, 5-Sulfo)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

CCH₃ N Cl
>N—⟨ ⟩
C SO₃H
| ‖
NH₂ O

$C_{10}H_{10}O_4N_3SCl$. Ber. S 10,56%.

Zur Gewinnung muß die Reduktionslösung zur Trockne verdampft werden. Die isolierte Säure ist schwer löslich. Mit Natriumnitrit entsteht die violette Lösung der Sulforubazonsäure.

Spektrum derselben: 543; 550

4-Amido-1-(2,5-Dichlor, 4-Sulfo)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

CCH₃ N Cl
>N⟨ ⟩SO₃H
CH C Cl
| ‖
NH₂ O

$C_{10}H_9O_4N_3SCl_2$. Ber. S 9,47%.

Zur Gewinnung muß die Reduktionslösung zur Trockne verdampft werden. Die isolierte Säure ist schwer löslich. Mit Natriumnitrit entsteht die violette Lösung der Sulforubazonsäure.

Spektrum derselben: 541; 550

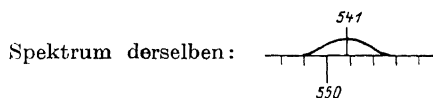
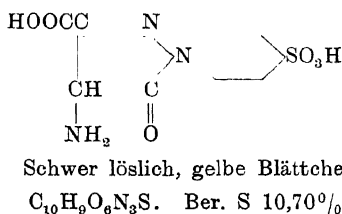
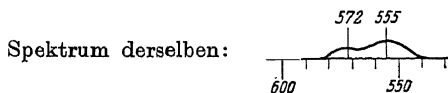
4-Amido-1-(4-)-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure.

HOOCC N
>N ⟩SO₃H
CH C
| ‖
NH₂ O

Schwer löslich, gelbe Blättchen.

$C_{10}H_9O_6N_3S$. Ber. S 10,70%.

Mit Natriumnitrit entsteht die violette Lösung der Sulforubazonsäure.

Spektrum derselben: 572 555; 600 550

Kurze Färbevorschriften.

A. Saure Farbstoffe.

Lösen der Farbstoffe. Zum Lösen rührt man die Farbstoffe am besten in einem Holzgefäß mit kochend heißem Kondenswasser an und bringt sie unter gutem Umrühren und weiterem Wasserzusatz zur vollständigen Lösung. Nachher empfiehlt es sich, die Lösung durch ein Haarsieb oder Filter zu treiben. Einige Farbstoffe werden auch vorteilhaft mit kaltem Wasser angerührt und im Färbebad durch Kochen zur Lösung gebracht.

Leicht egalisierende Farbstoffe. Man färbt unter Zusatz von 10—20% kryst. Glaubersalz und 2—4% Schwefelsäure 66 Bé oder mit 10% Glaubersalzzusatz und 5—10% Weinsteinpräparat, geht bei 60° C ein, treibt langsam zum Kochen und kocht 3/4—1 Stunde. Hierauf läßt man das Bad abkühlen und nimmt die Ware heraus, spült und trocknet.

Weniger gut egalisierende Farbstoffe. Man bestellt das Färbebad mit 10—20% kryst. Glaubersalz und 3—5% Essigsäure (40%), geht bei 50—60° ein, treibt in einer halben Stunde zum Kochen und setzt 1—2% Schwefelsäure 66 Bé oder 4—6% Weinsteinpräparat zu und kocht eine weitere halbe Stunde. Für schwer durchzufärbendes Material erhöht man den Glaubersalzzusatz auf 20—25%.

B. Chromierungsfarbstoffe [1]).

Nachchromierungsmethode. Man geht bei 50—70° unter Zusatz von 2—3% Essigsäure oder 1% Ameisensäure in das Färbebad ein, treibt langsam zum Kochen, läßt nach 1/2 stündigem Kochen zur Erschöpfung des Bades 3—8% Essigsäure oder 1—2% Ameisensäure oder 1—2% Schwefelsäure zufließen und kocht eine weitere halbe Stunde. Hierauf wird bei abgesperrtem Dampf das Chromkali oder Chromsalz zugesetzt. Der Lack wird durch 1/2 stündiges Kochen entwickelt.

Um das Egalisierungsvermögen zu erhöhen, werden dem Färbebad besonders bei Stückfärberei noch 10% Glaubersalz zugesetzt.

Für besonders klare Nuancen wird in einem frischbestellten Bad mit Essigsäure oder Ameisensäure und Chromsalz allein nachchromiert.

Metachromverfahren, Einbadverfahren, Eriochromalfarben usw. Das Färbebad wird mit 5—10% Glaubersalz, Chromkali und dem Farbstoff bestellt. Man geht bei ca. 50° ein, treibt auf 95°, läßt nach 1/2 Stunde 1—3% Essig- oder Ameisensäure zufließen und kocht 1/2—3/4 Stunden. Mit Vorteil verwendet man auch Ammoniumchromat an Stelle von Alkalichromaten.

Vorbeize oder Chromsud. Die Wolle wird mit 2—4% Chromkali allein oder unter Zusatz von 2 1/2% Weinstein oder 2% Oxalsäure (Milchsäure, Schwefelsäure) 1 bis 1 1/2 Stunden gekocht und gespült. Dann geht man unter Zusatz von 2% Essigsäure (Ameisensäure oder Ammoniumacetat) bei 30—40° in das Färbebad, treibt langsam zum Kochen und kocht 1—1 1/2 Stunden.

C. Basische Farbstoffe.

1. Auf Wolle. Man versetzt das Bad mit 1—2% Essigsäure, gibt den sorgfältig gelösten Farbstoff zu, geht mit der Ware bei mäßiger Temperatur ein und erhitzt auf ca. 90° 1/2—1 Stunde.

2. Auf Baumwolle. Lösen. Man rührt den Farbstoff mit wenig kaltem Wasser und etwas Essigsäure oder Ameisensäure an, löst durch Zusatz von kochendem Wasser und gibt durch ein feines Sieb. Bei kalkhaltigem Wasser werden pro Härtegrad 7—8 ccm 30%ige Essigsäure auf 100 Liter Wasser zugesetzt.

Beizen. Je nach der Tiefe der Färbungen wird mit 2—5% Tannin oder 5—20% Sumachextrakt gebeizt. Man geht mit der Baumwolle in die kochend heiße und kurz gehaltene Flotte und zieht um, bis sie auf etwa 50° abgekühlt ist und läßt mehrere Stunden, meist über Nacht, darin liegen. Für helle Töne genügt ein Beizen von 1—2 Stunden. Hierauf schleudert oder wringt man gut aus und geht in das kalte bis lauwarme Fixierbad, das etwa die Hälfte des Gewichts vom angewandten Tannin an Brechweinstein enthält. Man behandelt ca. 1/2 Stunde und spült gut.

Färben. Man geht mit der gebeizten Ware in das kalte Bad, welches 1—3% Essigsäure oder Alaun enthält, gibt unter Umziehen in kleinen Portionen den gelösten Farbstoff zu und erwärmt innerhalb einer halben Stunde auf 70°.

D. Direktfarbstoffe.

(Auf Baumwolle.)

I. Im alkalischen Glaubersalz.

Man färbt in der 20—25fachen Wassermenge unter Zusatz von 5—40% kryst. Glaubersalz und 1—5% calc. Soda (auf das Gewicht der Faser berechnet), indem man bei 40—50° eingeht, zum Kochen treibt und 1/2—1 Stunde kocht. Für helle zarte Farbtöne verwendet man statt Soda auch Seife, Wasserglas, Natriumphosphat, Borax usw. Leichtlösliche oder gut egalisierende Farbstoffe bedürfen größerer, schwerer lösliche geringerer Zusätze an Glaubersalz.

II. Im neutralen Salzbad.

Man färbt mit 5—30% kryst. Glaubersalz oder 2—20% Kochsalz 1/2—1 Stunde kochend.

III. Nachbehandlung von Baumwollfärbungen.

1. Mit Kupfer. Das gefärbte Material wird auf frischem Bade mit 2—3% Kupfersulfat und 1—2% Essigsäure während einer halben Stunde bei 60—70° behandelt.

[1]) Die Neolanfarben, das sind die fertigen Chromlacke von Azofarben, werden gefärbt wie saure Farbstoffe, meist im stark sauren Bad.

2. Mit Formaldehyd. Die gefärbte Ware wird mit 3 % an 40 %igem Formaldehyd und 1 % an 40 %iger Essigsäure eine halbe Stunde bei 70° behandelt.

3. Kuppeln auf der Faser mit diazotierten Aminen. Herstellen des Diazoniumbades. 1 kg Paranitranilin wird mit 5 Liter heißem Wasser übergossen und durch Zusatz von 2,5 Liter Salzsäure 18° Bé unter Umrühren in Lösung gebracht. Nach halbstündigem Stehen versetzt man mit 20 Liter kaltem Wasser, wodurch Paranitranilin als gelber Krystallbrei ausgeschieden wird und fügt sodann unter Umrühren auf einmal 0,5 kg Natriumnitrit, als 20 %ige Lösung, hinzu. Nach einer halben Stunde wird filtriert und noch mit 0,5 kg calc. Soda und 1 kg essigsaurem Natron versetzt. Das gefärbte und gespülte Material wird im kalten Bade 1/2 Stunde umgezogen und gründlich gespült.

4. Diazotieren und Entwickeln auf der Faser. Das gefärbte und gespülte Material wird in einem frischen kalten Bade, welches 1,5—2 % Natriumnitrit, 5—7,5 % Salzsäure 20° Bé oder 3—5 % Schwefelsäure 60° Bé enthält, 15—20 Minuten umgezogen. Dann wird in kaltem Wasser kurz gespült und sofort in das Entwicklungsbad von nachstehender Zusammensetzung eingegangen.

0,5—1 % β-Naphthol werden in 0,5—1 % Natronlauge 40° Bé und der 15—20fachen Menge Wasser kochend gelöst und dem kalten Färbebad zugegeben. Man zieht die Ware während 15—20 Minuten um, spült hierauf und schleudert 1/2 Stunde. An Stelle von β-Naphthol kann man auch Resorcin oder Toluylendiamin usw. verwenden und löst dann in Soda anstatt in Natronlauge.

E. Erzeugung von unlöslichen Farbstoffen auf der Faser: Naphthol AS usw.

a) Grundieren. Das Naphthol AS wird mit der nötigen Menge Natronlauge und Türkischrotöl gut angeteigt, hierauf kochendes Wasser zugegeben und evtl. kurz aufgekocht. (Z. B. 1 kg Naphthol AS, 1 1/2 Liter Natronlauge 34° Bé, 20 Liter heißes Wasser.) Durch Salzzusatz kann man das Aufziehen der Naphthole verstärken und durch Zusatz von Formaldehyd (1 Liter 30 %iges) wird die Widerstandsfähigkeit gegen Luft erhöht. Das Material im 25—30° warmen Bade kurze Zeit umgezogen, gut gewaschen und naß entwickelt.

b) Entwickeln. Die Entwicklung erfolgt im Diazoniumbade, welches aus den Farbbasen oder den entsprechenden Färbesalzen hergestellt wird, bei einer Temperatur von 5—15° je nach der Art der angewendeten Base. Nach der Entwicklung wird die Baumwolle zweckmäßig nachbehandelt. Man geht durch ein kaltes, dann durch ein heißes Spülbad und seift die Färbung kochend 1/2 Stunde mit etwa 1—2 g Soda und 2—3 g Seife im Liter und spült nochmals kalt. Die Diazotierungsvorschrift ist die gleiche wie oben bereits angegeben mit kleinen Änderungen je nach der Art der angewendeten Base.

F. Küpenfarbstoffe. Indigo- und Indanthrenfarben.

Lösen der Farbstoffe bzw. Bereitung der Stammküpe. Zum Lösen der Farbstoffe verwendet man weiches Wasser, man teigt den Farbstoff in Pulver mit Türkischrotöl, Monopolseife oder ähnlichem an übergießt mit Natronlauge 36° Bé und Wasser von der zur Verküpung der einzelnen Farbstoffe bestimmten Temperatur. Dann streut man das 1 1/2fache Gewicht an konz. Hydrosulfit Pulver oder gelöst ein und rührt. Im allgemeinen benötigt man 10 Liter Wasser zur Lösung von 100 g Farbstoff in Pulver.

Ansatz der Färbeküpen. Die Indigotypen (Cibafarben) benötigen geringere Mengen Alkali zum Färben als die Indanthrenfarben (Cibanonfarben). Diesem Umstande wird beim Ansatze der Färbeküpe dadurch Rechnung getragen, daß man die Menge der Natronlauge bei indigoiden Farbstoffen nach dem Gewicht des angewendeten Farbstoffes bemißt, während man Anthrachinonküpenfarbstoffe die Lauge nach dem Volumen der Flotte berechnet.

I. Indigoide Farben.

Man setzt dem in der Färbeküpe befindlichen, möglichst kalkfreien Wasser pro 1000 Liter 250 ccm Natronlauge 36 Bé zu, erwärmt auf die erforderliche Temperatur und fügt 150 g konz. Hydrosulfitpulver pro 1000 Liter zu. Für hellere Nuancen werden die Mengen an Lauge und Hydrosulfit noch vermehrt (Vorschärfen, Anschärfen). Man gibt die nötige Menge Farbstoff aus der Stammküpe durch ein Haarfilter zu.

II. Anthrachinonküpenfarben.

Man gibt 14 Liter Natronlauge 36 Bé auf je 1000 Liter Flotte, so daß 16—25 ccm Lauge 36 Bé im Liter vorliegen, wenn die Stammküpe zugegeben ist.

Die Hydrosulfitmenge beträgt im allgemeinen 150 g pro 1000 Liter Flotte (Anschärfen). Der Farbstoff wird als Küpe aus der Stammlösung durch ein Sieb zugegeben.

Die Temperatur ist den Musterkatalogen zu entnehmen, sie schwankt in weiten Grenzen. Färbedauer 1/2—3/4 Stunden. Durch Zusatz von Kochsalz wird das Ausziehen gefördert.

Die Oxydation zum Farbstoff erfolgt mit Luft, evtl. in einem angesäuerten Bad, oder mit 1/2—3 % Chromkali und 1/2—3 % Essigsäure, oder mit einer Chlorkalklösung von 1/2° Bé.

Zur vollen Entwicklung des Farbstoffes und der Echtheit wird im allgemeinen nach der Oxydation mit 3 g Seife und 1 Gramm calc. Soda pro Liter 1/2 Stunde kochend behandelt.

G. Schwefelfarbstoffe.

Man löst 1 kg Farbstoff in 1—4 kg Schwefelnatrium und 1—2 kg Soda in 25 Liter Wasser kochend und färbt unter Zusatz von 10—20 % Glaubersalz oder Kochsalz 3/4—1 Stunde bei einer Temperatur, die je nach der Art der Färbung und des angewendeten Farbstoffes von 20—90° differiert. Nach dem Färben wird die Ware gewaschen und geseift. Wolle kann wegen des stark alkalischen Bades nicht gefärbt werden.

Bedeutung der näheren Bezeichnung der Farbstoffe einiger Firmen[1]).

Basische Farbstoffe.

Basilen-	t. M.	
Buffalo-	Sch	auch direkte und saure Farbstoffe
Corvolin-	B	für Leder
Diazin-	K	und Brillantdiazin-
Euchrysin-	B	
Janus-	M	auch für Halbwolle (auch saurer Charakter)
Rhodulin-	By	
Saba-	S	für Leder, u. Sabachrom-
Seto-	G	für Seide
Tannat-	WDC	-echt
Vitolin-	t. M.	

Saure Wollfarbstoffe.

Acidol-	t. M.	-echt, -licht
Agalma-	B	
Alizarincyanin-	By	auch Chromfarbstoffe
Alizarindirekt-	M	auch Chromfarbstoffe
Alphanol-	C	
Amido-	M	
Amidosäure-	A	
Anthra-	K	
Anthracen-	C	-säure, auch By. Auch Chromfarbstoffe
Anthrachinon-	B	auch Chromfarbstoffe
Anthracyanin-	By	bei DH = Druckfarbstoffe
Anthracyl-	WDC	
Anthranol-	WDC	neutral ziehend
Azo-	C	-echt, -well, auch andere Firmen
Azomerino-	C	
Azowalk-	GrE	
Brillantpatent-	M	
Brillantsäure-	By	
Brillantwalk-	C	
Benzyl-	J	auch By, t. M.
Biebricher	K	
Coomassie-	Lev	
Cyanogen-	S	
Cyanol-	C	
Cyper-	A	Kupferfarbstoffe
Disulphin-	H	Egalisierungsfarbstoffe
Domingo-	L	
Echtcyanin-	WDC	
Erio-	G	-echt
Florida-	L	
Formyl-	C	
Guinea-	A	
Kaschmir-	By	oder Cachemir
Kiton-	J	-echt
Lanacyl-	C	
Lanasol-	J	kupferhaltig
Mercerol-	H	chromhaltig
Neolan-	J	chromhaltig
Neotolyl-	M	
Neptun-	B	
Palatin-	B	
Patent-	M	auch andere Firmen
Peri-	C	Kupferfarbstoffe
Polar-	G	
Säurecyanin-	A	
Sulfon-	By	-cyanin; auch H und L
Supramin-	By	
Tolyl-	M	
Violamin-	M	
Xylen-	S	

Chromfarbstoffe.

Acidolchrom-	t. M.	-at
Alizadin-	H	
Alizarin-	By	auch andere Firmen, -direkt (auch sauer), -echt
Alizarincyanin-	By	auch sauer
Anthracen-	C	auch sauer
Anthracenchrom-	C	-at
Anthrachinon-	B	auch sauer
Anthrachrom-	L	-at
Anthracylchrom-	WDC	und K
Autochrom-	M	
Azoalizarin-	DH	
Azochrom-	C	und K
Beizen-	B	auch andere wie M, By, WDC
Brillantalizarin-	By	
Chromanthren-	Lev	
Chromat-	C	
Chromecht-	J	auch andere wie A, B By, DH
Chromotrop-	M	
Chromoxan-	By	auch M
Chrompatent-	K	
Diamant-	By	auch andere Firmen
Domingoalizarin-	L	
Domingochrom-	L	
Echtbeizen-	B	und M
Erachrom-	Lev	
Eriochrom-	G	-al
Erwecoalizarin-	RWCo	
Gallo-	By	und S, für Baumwolldruck
Metachrom-	A	
Monochrom-	By	
Naphthochrom-	J	
Omegachrom-	S	
Oxychrom-	Gr. E.	
Palatinchrom-	B	
Säurealizarin-	M	
Säureanthracen-	By	und t. M.
Säurechrom-	By	und A
Salicin-	K	

[1]) Siehe auch: Colour Index, worin alle Trivialnamen aufgeführt sind.

Farbstoffe für Druck.

Azophor-	M	
Betanol-	G	
Brillantdelphin-	S	
Chromal-	G	Chromfarbstoffe
Delphin-	S	
Modern-	DH	Chromfarbstoffe
Phenochrom-	K	
Ultra-	S	Chromfarbstoffe
Vigoureux	M	-echt

Direktfarben.

Amidazol-	H	Schwefelfarbstoffe, die nur + Na_2CO_3 u. NaCl gefärbt u. + Bichromat nachbehandelt werden
Azidin-	CJ	
Baumwoll-	J	auch andere Firmen, auch basische Farben (Gy)
Benzamin-	WDC	
Benzo-	By	(auch andere Firmen); -azurin, -brillant, -chrom, -echt, -form, -licht, -nitrol, -rein
Benzoin-	BK	und B
Carbid-	J	oder Karbid
Chicago-	A	By und G
Chloramin-	By	und S
Chlorantin-	J	
Chlorazol-	H	
Chromanil-	A	für Nachbehandlung (Cr, Cu, p-Nitranilin)
Columbia-	A	und C
Congo-	A	auch andere wie By, Lev, S
Cupramin-	K	für Kupfernachbehandlg.
Cupranil-	J	für Kupfernachbehandlg.
Diamin-	C	-brillant, -echt-, -eral, -nitrazol, -rein
Diaminaldehyd	C	Formaldehydnachbehandlung
Dianil-	M	-chrom, -direkt, -echt, -rein
Dianol-	Lev	
Diphenyl-	A	
Direkt-	J	auch andere Firmen
Duatol-	C	für Halbwolle (Mischungen mit sauren F.)
Eboli-	L	auch Wolle
Erganon-	B	für Baumwolldruck
Erie Direkt	Sch	
Formal-	G	für Formaldehydnachbehandlung
Helgoland-	NJ	
Hessisch-	L	
Irisamin	C	
Isamin-	C	
Mikado-	A	und L, By
Naphthamin-	K	
Neoform-	J	für Formaldehydnachbehandlung
Neutoluylen-	GrE	resp. Oehler
Niagara-	Sch	
Nitrazogen-	CJ	Kupplungsfarbstoffe
Osfanil-	CeV	
Oxamin-	B	-echt, -kupfer usw.
Oxychlorazol-	H	
Oxydiamin-	C	auch Halbwolle; -ogen
Para-	By	
Paradiamin-	C	
Paragen-	GrE	
Paranil-	A	Kupplungsfarbstoffe
Paranol-	L	
Paraphor-	M	
Parazol-	K	
Pluto-	By	auch Halbwolle, -form, Formaldehydfarbstoffe
Polyphenyl-	G	
Pontamin	du Pont	
Pyramin-	B	
Renol-	t. M.	
Solamin-	A	
Sultan-	H	entsprechen Congo
Titan-	H	
Tolamin-	J	
Toluylen-	GrE	auch andere Firmen
Triazol-	GrE	
Trisulfon-	S	und K
Triton-	GrE	
Union-	H	und andere Firmen, für Halbwolle

Diazotierungsfarbstoffe.

Benzaminazo-	WDC	
Diaminogen-	C	
Diaminazo-	C	
Diazamino-	C	
Diazanil-	M	
Diazo-	By	-echt, -brillant. Auch andere Firmen
Diazogen-	CJ	
Diazophenyl-	G	
Naphthogen-	A	
Oxydiaminogen	C	
Renolamin-	t. M.	
Renolazin-	t. M.	
Rosanthren-	J	
Sambesi-	A	

Schwefelfarbstoffe.

Auronal-	t. M.	
Cross Dye	H	
Eclips-	G	
Immedial-	C	
Katigen-	By	
Kryogen-	B	
Pyrogen-	J	und C
Pyrol-	L	
Schwefel-	A	auch andere Firmen
Sulfin-	GrE	
Sulfo-	H	und Delft
Sulfurol-	WDC	
Thiogen	M	
Thion-	K	
Thional-	S	
Thionol-	Lev	
Thiophenol-	J	
Thiophor-	CJ	
Thioxin-	GrE	

Küpenfarbstoffe.

Algol-	By	
Ciba-	J	
Cibanon-	J	
Helindon-	M	
Hydron-	C	
Indanthren-	B	
Leukol-	By	
Thioindigo-	K	

Fettlösliche Farbstoffe.

Cerasin-	C	und J; auch wasser- und spritlöslich
Cerotin-	J	
Pyronal-	WDC	
Sudan-	A	und K. WDC, Schl.

Lackfarbstoffe.

Autol-	B
Ceres-	By
Graphitol-	GrE
Hansa-	M
Helio-	By
Lithol-	B
Permanent-	A
Pigment-	M
Sitara-	t. M.

Pelzfarbstoffe.

Furreïn	J
Mako-	M
Ursol-	A

Die wichtigeren Werke, welche bei der Abfassung dieses Buches benutzt wurden.

1. *Friedländer, Paul*: Fortschritte der Teerfarbenindustrie; 14 Bände, 1877—1926. Wichtigstes und grundlegendes Werk für jeden, welcher sich mit Farbenchemie beschäftigen will.
2. *Winther, Adolf*: Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, 1877—1905. Ein hervorragendes Werk, welches leider nicht weitergeführt wurde.
3. *Schultz, Gustav*: Farbstofftabellen. Dieses Werk gibt viel mehr als der bescheidene Titel vermuten läßt. Die Literaturzusammenstellung darf als mustergültig bezeichnet werden.
4. *Colour Index*, 1922. Dieses Werk ist eine ziemlich genaue Kopie der vorstehenden Schultz-Tabellen.
5. *Schwalbe*: Benzol-Tabellen (veraltet).
6. *Täuber, E.*, und *R. Normann*: Die Derivate des Naphthalins. Dieses Werk ist heute veraltet und es wäre dringend zu wünschen, daß es ergänzt würde.
7. *Davidson*: Intermediates for Dyestuffs, 1926. Ein sehr schönes und recht vollständiges Werk, welches warm empfohlen werden darf. Der Autor hat guten Einblick in die technischen Verhältnisse der Farbenindustrie.
8. *Fierz-David, H. E.*: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., 1924. Das kleine Werk versucht den Anfänger in die einfachen Operationen der Farbenchemie einzuführen.
9. *Schultz, Gustav*: Die Chemie des Steinkohlenteers. 3. Aufl., 1900. Es bespricht nicht nur die Farbstoffe, sondern auch die Zwischenprodukte. Die 2. Auflage ist eine Fundgrube für wichtige historische Details, welche in der 3. Auflage unterdrückt wurden.
10. Dr. *Meyer, Richard*: Die Teerfarbstoffe. Geschrieben von *P. A. Bolley*, Dr. *Emil Kopp*, Dr. *Robert Gnehm* (alle in Zürich) und beendet von dem erstgenannten Verfasser, 1867—1897. Es enthält ein bedeutendes Material und ist dem Spezialisten warm zu empfehlen.
11. Dr. *Heumann, Karl*: Die Anilinfarben und ihre Verwendung. Braunschweig 1888, 2 Bände. Weitergeführt in drei großen Bänden von *Gustav Schultz* und *Paul Friedländer*, aber nicht beendet. Sehr wichtiges Werk mit vielen Details über die technischen Verhältnisse bei der Fuchsinfabrikation.
12. Dr. *Georgievics, Georg*: Handbuch der Farbenchemie, 1922. Dieses Buch ist dem Studierenden zu empfehlen. Es enthält auch gute Angaben über die natürlichen Farbstoffe und ist das beste Werk dieses Umfanges (504 Seiten).

13. Dr. *Georgievics, Georg*: Kurzgefaßtes Lehrbuch der Farbenchemie. Ein Auszug aus dem obengenannten Handbuche (219 Seiten).
14. Dr. *Mayer, Fritz*: Teerfarbstoffe. Ein kleines, aber inhaltsreiches Buch, welches sich sehr gut für den Studierenden eignet, 1924.
15. *Cain, J. C.*: The Manufacture of Dyes. Ein infolge des unerwarteten Hinscheidens des Verfassers unvollendetes Werk, 1922.
16. *Rupe, Hans*: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1900, in zwei Bänden. Heute etwas veraltet, aber das einzige Werk seiner Art.
17. *Schützenberger, P.*: Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und im Druck. Einst das wichtigste Buch über dieses Gebiet. 2. Aufl. (deutsche Übersetzung der französischen Ausgabe), 1868, 2 Bände, viele Bilder und Färbemuster.
18. *Ullmann*: Enzyklopädie der technischen Wissenschaften, 1914/23, 12 Bände. Ein in seiner Art einziges Werk, welches in den Abschnitten über Farbenchemie viele interessante Details von wissenschaftlicher und technischer Bedeutung bringt.
19. Dr. *Mühlhäuser, Otto*: Die Technik der Anilinfarbstoffe, bei Cotta 1889. Mit Illustrationen.
20. Dr. *Walter, Johann*: Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation, 1903. Dieses Buch beschreibt in der Hauptsache die ehemalige Fabrikation des Safranins. Gute Bilder von Fabrikationseinrichtungen.
21. Dr. *Gnehm, Robert*: Die Anthracenfarbstoffe, Braunschweig 1897. Sonderabdruck aus dem Handbuch der chemischen Technologie von *Bolley-Engler*. Dieses ausgezeichnete Buch reicht leider nur bis 1896 und ist daher schon veraltet. Es bringt eine Reihe wichtiger Details, die unverändert in fast alle Bücher der Farbenchemie übergegangen sind.
22. *Barry-Barnett, E. de*: Anthracene and Anthraquinone, 1921. Dieses umfassende Buch ist die beste Monographie über das Anthracen. Es bringt aber wenig technische Angaben.
23. *Hewitt, J. T.*: Dyestuffs derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene. Die beste Zusammenstellung über dieses wissenschaftlich hochinteressante Gebiet, 1922.
24. *Nölting* und *Lehne*: Anilinschwarz, 1904. Eine ausgezeichnete Monographie, geschrieben von zwei hervorragenden Spezialisten.
25. *Barry-Barnett, E. de*: Coaltar Dyes, 1923. Ein kleines aber sehr sorgfältig zusammengestelltes Buch (213 Seiten) mit sehr vielen Zitaten.
26. *Green, Arthur*: The Analysis of Dyestuffs, 1920. Ein sehr wichtiges Buch, welches im Deutschen leider kein Analogon hat. (Siehe den Anhang des vorliegenden Werkes.)
27. *Formánek, J.*: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 1908, 2. Auflage zusammen mit *Eugen Grandmougin*; 1926, II. Teil 3. Lieferung mit *E. Knop*.
28. *Gentele, J. G.*: Lehrbuch der Farbenfabrikation, 1909. Ein sehr schönes und wichtiges Buch, welches besonders auch die Gewinnung der Pflanzenfarbstoffe ausführlich unter modernen Gesichtspunkten behandelt. Auch die Fabrikation der Mineralfarben und deren Analyse wird beschrieben.
29. Die Spezialliteratur ist jeweils an ihrem Orte angegeben.
30. Von Werken allgemeinen chemischen Inhaltes benutzte ich das *Handbuch von Beilstein* und *Kohlenstofftabellen* (Lexikon von *Richter*), sowie das ausgezeichnete Werk von *Richter-Anschütz-Schröter*, Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie, 11. Aufl., 1909/13.
31. Politische, polemische und statistische Werke wurden a. i. Orte kurz erwähnt. Ich nenne noch das für die U.S.A. interessante: Dyestuffs for American Textile and other Industries, by *Thomas Norton*, Special Agents Series No. 96, Departm. of Commerce, 1915.

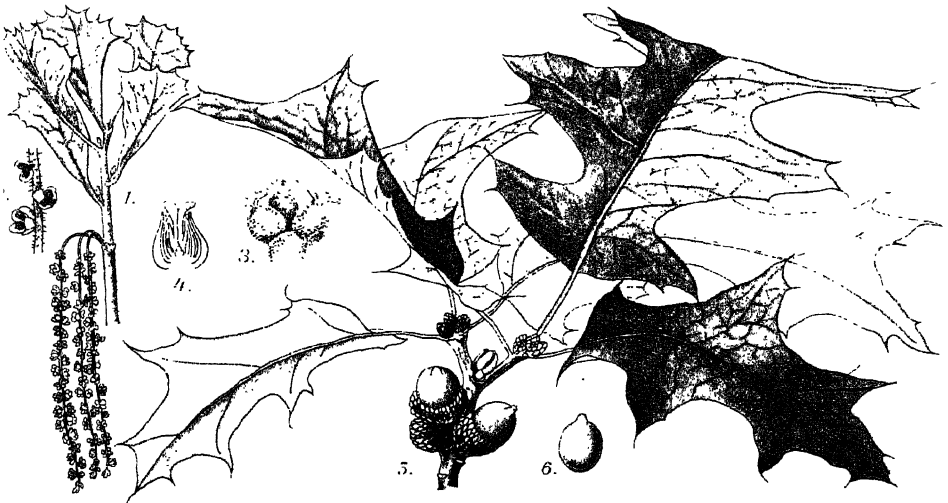
Namenverzeichnis.

Die Namen der Firmen als Patentinhaber sind im allgemeinen nicht aufgeführt, weil das unübersichtlich wäre.

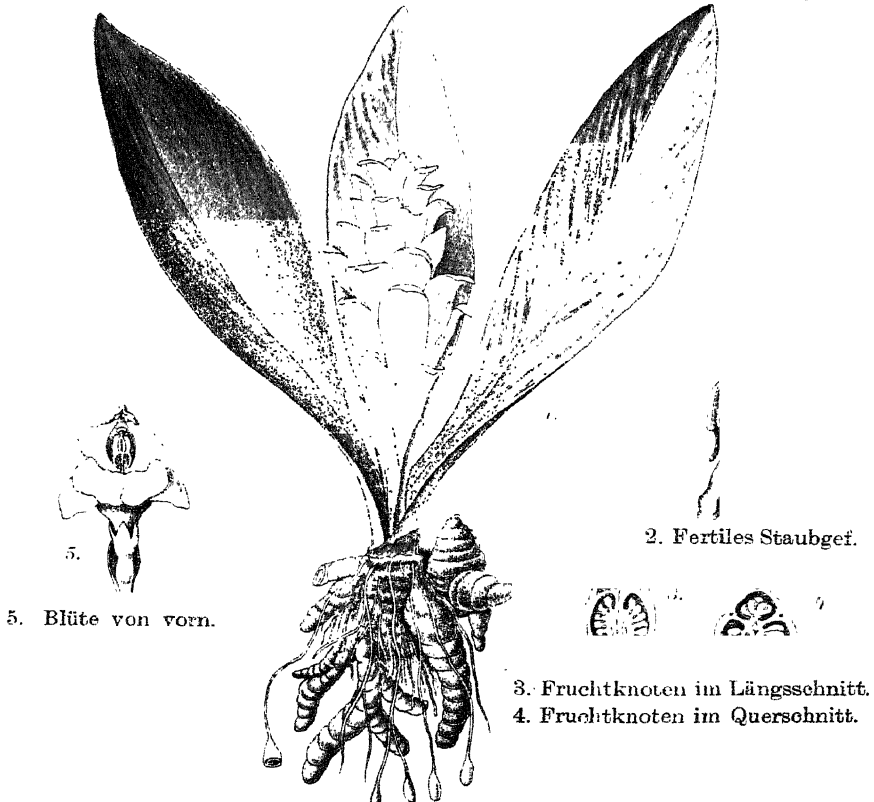
Sachverzeichnis.

Rhus Cotinus L.

Perückenbaum; Perücken-Sumach; Gelbholz; Fisetholz.

1. Fruchtzweig. 2. Zweig mit männlichen Blüten. 3. Blätterzweig.

Quercus Tinctoria. Färbereiche.

1. Junger Zweig mit weiblichen und männlichen Blüten. 2. Männliche Blüten. 3. Weibliche Blüten. 4. Längsschnitt durch weibliche Blüte. 5. Zweig mit ausgewachsenen Blättern und reifen Früchten. 6. Eine Eichel.

1. Rhamnus catharticus L. Kreuzdorn. **2. Rh. infectorius.** (1 : 2)
3. Männliche Blüte; Rh. c. 4. Weibliche Blüte. 5. Steinfrucht v. Rh. c. 6. Fruchtstein v. Rh. c. 7. Derselbe im Längsschnitt mit Samen und Keimling.

2. Fertiles Staubgef.

5. Blüte von vorn.

3. Fruchtknoten im Längsschnitt.
4. Fruchtknoten im Querschnitt.

1. Curcuma longa L. Gelbwurzel. (1 : 2)
2—5 Curcuma aromatica.

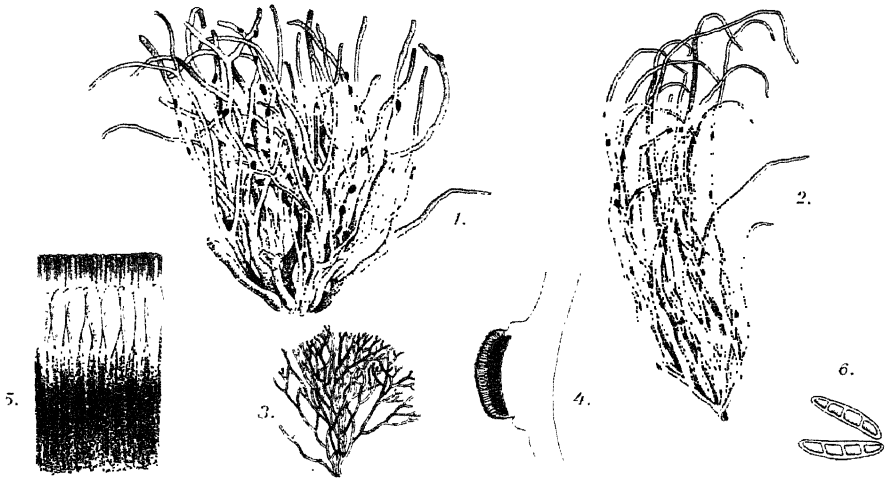
Verlag von Julius Springer in Berlin.

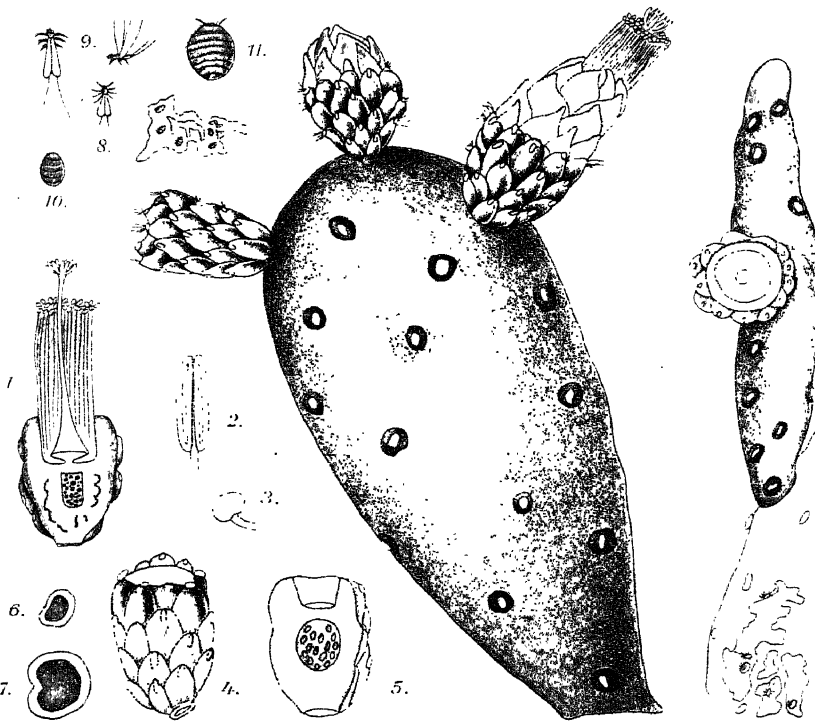
Reseda Luteola L. (1 : 2)

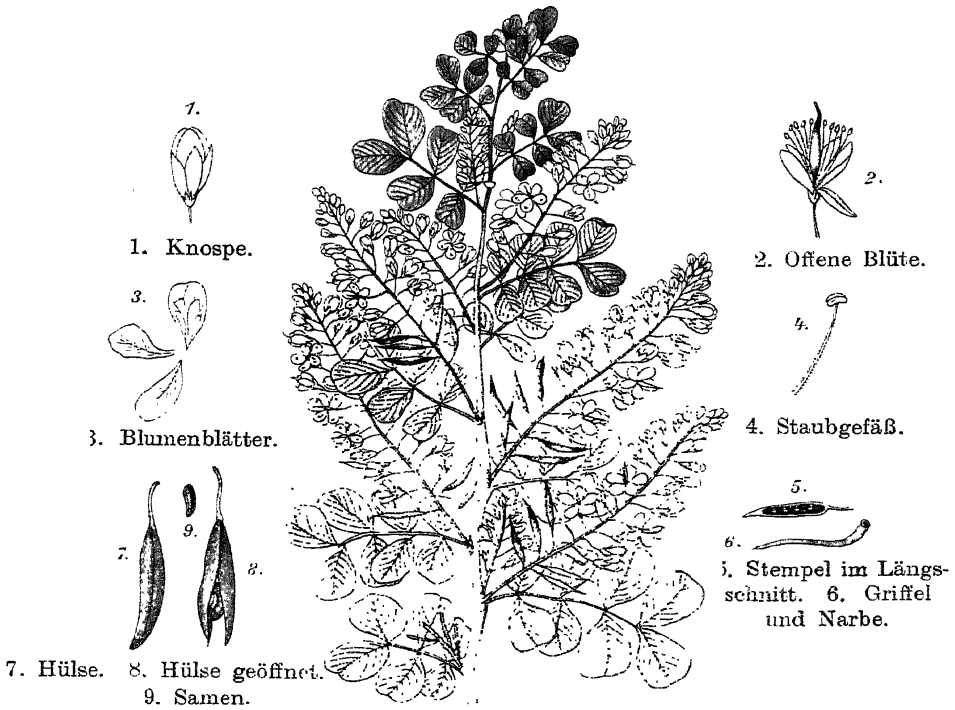
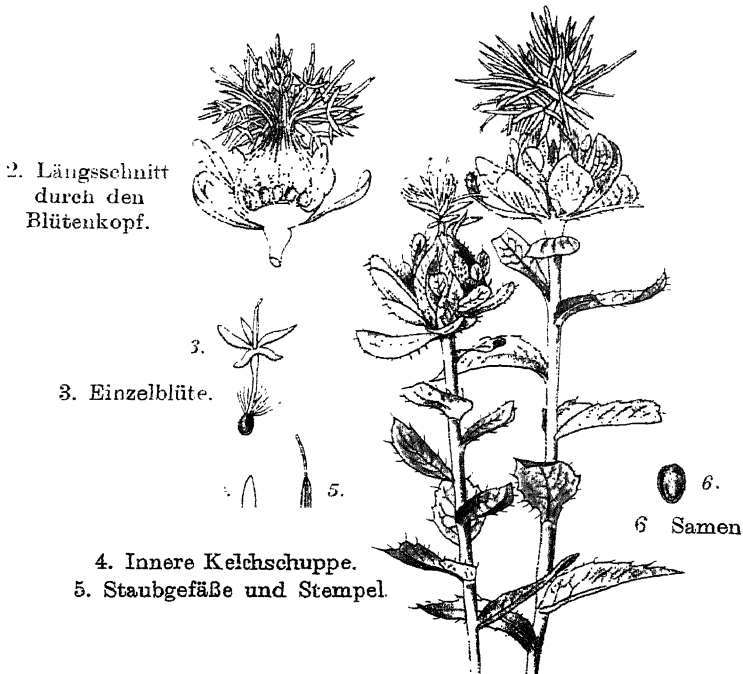
2. Blüte von der Seite. 3. Längsschnitt. 4. Kronenblätter. 5. Staubgefäße. 6. Samenkapsel. 7. Samen, vergr. 7 a.

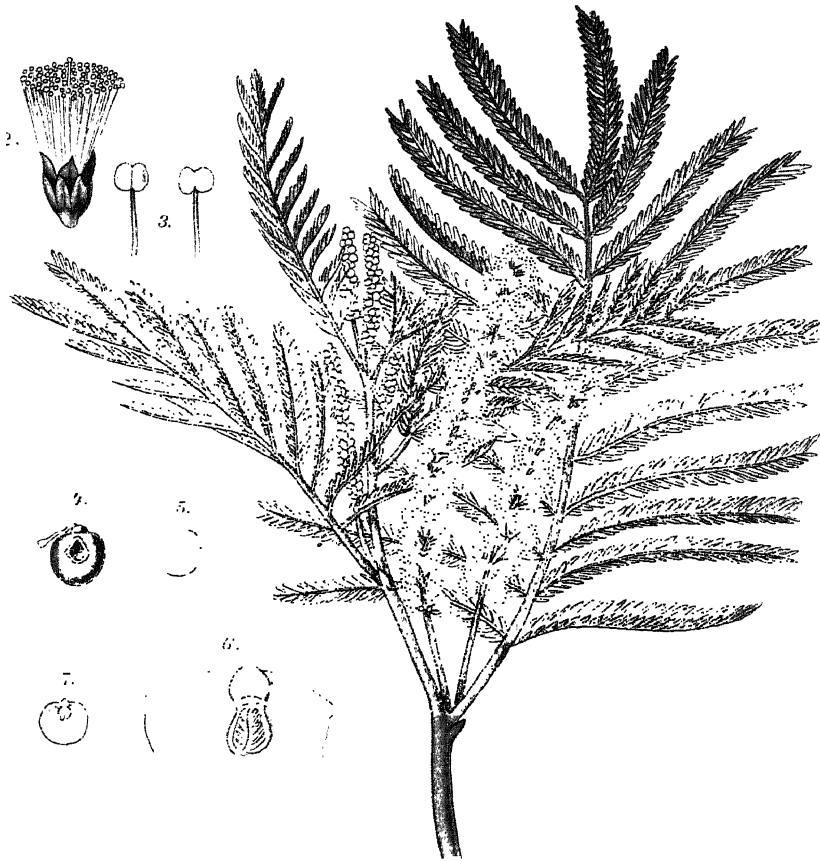
Bixa Orellana. Gemeiner Orellanbaum. (1 : 2)

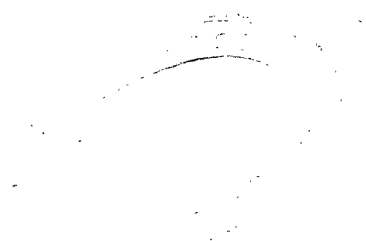
1. Staubgefäß. 2. Dasselbe (vergr.). 3. Kelch, Honigdrüse und Stempel. 4. Narben (vergr.). 5. Frucht. 6 Frucht im Längsschnitt. 7. u. 8. Samen. 9. Kern des Samens. 10. Querschnitt durch den Samen. 11. Keimling.

 Verlag von Julius Springer in Berlin.

Roccella tinctoria. (1 : 2)

1. Ganze Pflanze (von Lima). 2. Ganze Pflanze (vom Cap der Guten Hoffnung). 3. Teil einer Pflanze von Madeira. 4. Längsschnitt durch ein Apothecium (becherförmige Sporenfrucht). 5 Ein Teil dieses Längsschnittes, stärker vergrößert. 6. Sporen.

Cactus cochinilliferus. (1 : 3)

1. Längsschnitt durch die Blüte. 2. Staubgefäße; vergr. 3. 4. Reife Frucht. 5. Längsschnitt derselben. 6. Samen. 7. Samen (vergr.). 8. Männl. Cochinill., Insekt. 9. Zwei davon vergr. 10. Weibl. Insekt. 11. vergrößert.

Haematoxylon campechianum. Westindisches Blutholz. (1:3)

Carthamus Tinctorius L. Farbendistel. (1:2)

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Acacia Catechu Willd. (1:2)

2. Einzelblüte. 3. Staubgefäße. 4. Frucht. 5. Enthüllter Kern. 6. Keimling.
7. Längsschnitt durch den Keimling.

 Verlag von Julius Springer in Berlin.

Technologie der Textilfasern

Herausgegeben von

Dr. R. O. Herzog

Professor, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem

Band I:

Chemie und Physik der faserbildenden Stoffe. Faserstruktur. Nägeli's Mizellartheorie. In Vorbereitung.

Band II: Erster Teil

Spinnerei. Von Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Lüdicke. Mit 440 Textabbildungen.

Band II: Zweiter Teil

Weberei. Von Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Lüdicke. Mit etwa 450 Textabbildungen.

Bindungslehre. Von Johann Gorke. Mit 236 Textabbildungen.

Die Maschinen zur Band- und Posamentenweberei. Von Prof. K. Fiedler. Mit 166 Textabbildungen.

Band II: Dritter Teil

Wirkerei und Stickerei, das Netzen und die Filetstickerei. Von Fachschulrat Carl Aberle. Mit 439 Textabbildungen.

Maschinenflechten und Maschinenklöppeln. Von Walter Krumme. Mit 77 Textabbildungen.

Die gegenwärtig gebräuchlichsten Arten von Flecht- und Klöppelmaschinen. Von Geh. Regierungsrat Prof. Dipl.-Ing. H. Glafey. Mit 23 Textabbildungen.

Samt, Plüsch, künstliche Pelze u. dergl. Ihre Herstellung und Veredelung. Von Geh. Regierungsrat Prof. H. Glafey. Mit 144 Textabbildungen.

Teppiche. Von H. Sautter. Mit 108 Textabbildungen.

Stickmaschinen. Von Dipl.-Ing. R. Glafey. Mit 33 Textabbildungen.

Band III:

Künstliche organische Farbstoffe. Von Prof. Dr. H. E. Fierz-David. Mit 18 Textabbildungen, 12 einfarbigen und 8 mehrfarbigen Tafeln.

Band IV: Erster Teil

Botanik und Kultur der Baumwolle. Von Geh. Regierungsrat Prof. Dr. L. Wittmack. Mit etwa 91 Textabbildungen.

Die Baumwollwirtschaft. Von Direktor Dr. P. König.

Band IV: Zweiter Teil

Mechanische Technologie der Baumwolle. Von Geh. Regierungsrat Prof. H. Glafey. In Vorbereitung.

Band IV: Dritter Teil

Chemische Technologie der Baumwolle. Von Direktor Dr. Haller.

Mechanische Hilfsmittel zur Veredelung der Baumwolltextilien. Von Geh. Regierungsrat Prof. H. Glafey. Mit etwa 260 Textabbildungen.

Technologie der Textilfasern

Herausgegeben von

Dr. R. O. Herzog
Professor, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie
Berlin-Dahlem

Band V: Erster Teil. Hanf und Hartfasern

Die Hanfpflanze. Von Prof. Dr. O. Heuser. Mit 35 Textabbildungen.

Die Hanfweltwirtschaft. Von Direktor Dr. P. König.

Mechanische Technologie des Hanfes. Von Oberingenieur C. Wagner. Mit 20 Textabbildungen.

Chemische Technologie des Hanfes. Von Dr. v. Frank.

Weltwirtschaft und Landwirtschaft der Hartfasern und anderer Fasern. Von Direktor Dr. P. König.

Verarbeitung der ausländischen Fasern zu Seilerwaren. Von Hermann Oertel und Dr.-Ing. Fr. Oertel. Mit 54 Textabbildungen.

Band V: Zweiter Teil

Flachs. In Vorbereitung.

Band V: Dritter Teil

Jute. Von Direktor Dr.-Ing. E. Nonnenmacher. In Vorbereitung.

Band VI:

Holzzellstoff und Holzschliff. In Vorbereitung.

Band VII: Kunstseide

Kolloidchemie der Kunstseide. Von Prof. Dr. R. O. Herzog.

Nitroseide. Von Prof. Dr. A. v. Vajdaffy. Mit etwa 37 Textabbildungen.

Kupferoxydammoniakzellulose. Von Prof. Dr. W. Traube.

Kupferseide. Von Dr. H. Hoffmann. Mit etwa 21 Textabbildungen.

Viskoseseide. Von Dr. R. Gaebel. Mit etwa 40 Textabbildungen.

Azetatseide. Von Dr. A. Eichengrün. Mit etwa 6 Textabbildungen.

Die Färberei der Kunstseide. Von Dr. A. Oppé.

Mechanische Technologie der Kunstseidenverarbeitung. Von Prof. Dipl.-Ing. E. A. Anke. Mit etwa 60 Textabbildungen.

Wirtschaftliches. Von Dr. Fritz Loewy.

Band VIII:

Technologie der Seide. Von Dr. Hermann Ley. Mit etwa 400 Textabbildungen.

Band IX:

Wolle. In Vorbereitung.

Band X: Ergänzungsband. In Vorbereitung.